

# ERGEBNISSE DER EXAKTEN NATURWISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON DER  
SCHRIFTFLEITUNG DER „NATURWISSENSCHAFTEN“

SIEBENTER BAND

MIT 83 ABBILDUNGEN



BERLIN  
VERLAG VON JULIUS SPRINGER  
1928

ALLE RECHTE, INSBESONDERE DAS DER ÜBERSETZUNG  
IN FREMDE SPRACHEN, VORBEHALTEN.  
COPYRIGHT 1928 BY JULIUS SPRINGER IN BERLIN.

# Inhaltsverzeichnis.

	Seite
<b>Jeffreys, Professor Dr. Harold, Cambridge.</b>	
The origin of the solar system . . . . .	1
<b>Becker, Dr. F. und Grotrian, Professor Dr. W., Potsdam.</b>	
Über die galaktischen Nebel und den Ursprung der Nebellinien . . . . .	8
<b>Meyermann, Geheimrat Prof. Dr. B., Göttingen.</b>	
Die Schwankungen unseres Zeitmaßes . . . . .	92
<b>Bartels, Professor Dr. J., Berlin-Eberswalde.</b>	
Die höchsten Atmosphärenschichten . . . . .	114
<b>Jordan, Dr. P., Hamburg.</b>	
Die Lichtquantenhypothese. Entwicklung und gegenwärtiger Stand . . . . .	158
<b>Hettner, Professor Dr. G., Berlin.</b>	
Neuere experimentelle und theoretische Untersuchungen über die Radiometerkräfte . . . . .	209
<b>Frumkin, Professor Dr. A., Moskau.</b>	
Die Elektrokapillarkurve . . . . .	235
<b>Schwab, Privatdozent Dr. Georg-Maria, München.</b>	
Theoretische und experimentelle Fortschritte auf dem Gebiete der heterogenen Gasreaktionen . . . . .	276
<b>Schmidt, Dr. Hermann, Düsseldorf.</b>	
Die Gesamtwärmestrahlung fester Körper . . . . .	342
<b>Thirring, Professor Dr. Hans, Wien.</b>	
Die Grundgedanken der neueren Quantentheorie. I. Teil: Die Entwicklung bis 1926 . . . . .	384
<b>Inhalt der Bände 1—7</b>	
I. Namenverzeichnis . . . . .	432
II. Sachverzeichnis . . . . .	434

# The origin of the solar system.

By HAROLD JEFFREYS, Cambridge.

The first attempt to apply dynamical principles to the problem of the origin of our planetary system was by EDOUARD ROCHE, in 1854. His procedure was to make more specific the Nebular Hypothesis, which had been stated in a very indefinite qualitative form in a popular work by LAPLACE. He began by considering the sun with its present mass and with a radius already much less than that of the orbit of Mercury. It contained much the greater part of the mass of the system, and produced a gravitational field that dominated the rest of the system, as at present. It was surrounded by a rarefied nebula, which rotated like a rigid body: that is, every part of it took the same time to revolve about the central mass. As the system cooled, the gaseous envelope contracted, and the more it contracted the faster it rotated. This is in accordance with the same dynamical law as accounts for the rapid swirl developed by the water in a bath near the outlet, or for that in a cyclone or tornado; when the matter in a system approaches the centre, it gains in speed of rotation. But the faster it rotated the greater became the force required to prevent a particle at the outside from becoming detached from the main mass. The reduction in size also made gravity at the outside greater, but it can be shown that the force required to hold the mass together would increase faster than gravity would, and a stage would be reached when a ring of matter would be detached around the equator. As time went on several rings were detached, and each ring ultimately condensed to form a planet. The planets themselves developed in a similar way, and most of the larger ones produced families of satellites by a similar process on a smaller scale.

This theory was attacked on several grounds, largely connected with the difficulty of seeing how a ring could ever collect into a planet, but the decisive criticism was made by JEANS. By the dynamical law just mentioned, given the distribution of mass and mode of revolution of every part of the system at present, it should be possible to calculate how fast it must have rotated at any given degree of distension; the more closely it is concentrated to the centre the faster it rotates. But the condition for the loss of an outer ring determines the rate of rotation at the time; and it is found that it could take place only if practically the whole of the mass was in the central body. This of course confirms

ROCHE's assumption. But JEANS also showed that the ejected matter could condense only in certain conditions; its density would have to be enough to overcome the local tendency to spread through rotation, and this condition was found to imply that the density near the outside had to be comparable with the mean density of the whole. This contradicts the hypothesis of a strong condensation to the centre, and shows that the genesis of a solar system from a symmetrical nebula is impossible. Another variant of the theory, tested by the present writer, was found to lead to the same inconsistency.

The hypothesis that now seems the most probable is the tidal one. In its earliest form it goes back to the French naturalist BUFFON, who imagined a body, which he called a 'comet', approaching from a great distance, and striking the sun, which then ejected a torrent of matter which condensed into drops, forming the planets. Within the present century CHAMBERLIN and MOULTON constructed the Planetesimal Hypothesis, which replaced the wandering body by a star more massive than the sun. This is not supposed to have actually struck the sun, but only to have approached it sufficiently closely to have broken it up by its tidal action. The two tidal protuberances, one projecting towards the passing body and the other away from it, became detached from the sun and broke up into fragments as they emerged. Such a theory accounts at once for several of the facts about the solar system. The approximate coincidence of the planes of the orbits of the planets is a natural consequence; all would be expected to move in a plane close to that of the original relative motion of the sun and star. The star, again, would deflect the ejected matter sideways after it emerged, tending to make this matter follow the star. The hypothesis therefore accounts for the fact that all the planets move around the sun in the same direction. But the original orbits would be highly elongated ellipses; the present orbits are nearly circles. It is chiefly in the means of modifying the form of the orbits that the Planetesimal Hypothesis differs from the Tidal one adopted by JEANS and myself. The nearer protuberance would be larger than the distant one, and the latter may have fallen back into the sun and been completely reabsorbed; the nearer one would tend to form an elongated filament, apart from two complicating circumstances. One is that a long strip of gravitating matter is unstable, and tends to break up and collect into globular masses owing to the mutual attraction of its parts, thus forming the planets. The filament would be expected to be thickest in the middle, and the largest planets would therefore have the intermediate distances from the sun. This agrees with the fact that the two largest planets, Jupiter and Saturn, separate two groups of smaller ones, Uranus and Neptune more remote than themselves, and the terrestrial group of planets nearer the sun. These two facts were explained by JEANS in his analysis of

the foundations of the Tidal Theory. The other disturbing factor is that a highly distended gaseous mass would tend to spread out into space and diffuse throughout the system. This process would be checked by gravity; the heavier nuclei probably lost little of their mass in this way, while the lighter ones may have lost most of their outer portions, that is, of their lighter constituents. This would explain why the inner planets have densities of four to five times that of water, while the four outer ones have densities near that of water. The whole of this process would take a time comparable with the time the passing star took to traverse the system, say a century. The planets then proceeded to cool slowly by radiation from their surfaces, and were probably all solid, at least at their surfaces, within some thousands of years.

The gaseous matter diffused through the system played an important part in the later history of the system. Since its origin was fundamentally similar to that of the planets, it would revolve around the sun in the same direction, but internal friction would quickly damp down all irregularities in its motion, and leave it as a thinly diffused medium, probably mainly of hydrogen, pervading the system, every part of it revolving about the sun in a circular orbit such as could be traversed by a planet at the same distance. The planets, on the other hand, moved in long ellipses, and their motions towards and away from the sun were resisted by the gas they were passing through. It is to the effect of this resistance through long ages that the present rounded form of the planets' orbits is to be attributed. At the same time the state of the gas itself altered. The only permanent motion of a gas or liquid that can persist indefinitely in spite of internal friction is such that every part takes the same time to revolve about an axis; but in the system we are considering the time of revolution was dominated by the sun's attraction and increased with distance from the sun. Thus internal friction caused a secular change in the motion of the gas. The more distant parts had their motion accelerated by the faster-moving inner ones, and were in consequence made to go further and further off, while the nearer ones, as a result of the same process, were gradually reabsorbed into the sun. Thus the gas would gradually disappear; the time it would take would be proportional to its original density. This time must also be the time taken to reduce the eccentricities of the planets orbits to their present values; for if the medium lasted longer than this it would either be still conspicuous or would have made the orbits more nearly circular than they are, and if it did not last so long it would have left them more elongated than they are. But the time needed to produce this effect is inversely proportional to the original density. Consequently the relation that the two times shall be equal gives us a means of determining the unknown original density of the gas and hence the time taken. The latter is found to be of the order of 1000 million years.

This is comparable with the age of the earth as indicated by the methods based on the properties of radioactive materials. It is possible that the faint zodiacal light is reflected by the last remnants of the primitive resisting medium.

The origin of the satellites can be explained without difficulty on this theory; for the primitive planetary nuclei, when they passed near the sun on their first return after ejection, would be greatly distorted tidally, and if this distortion was great enough they would eject filaments just as the sun had already done on a larger scale, and these would break up to form satellites. The satellites, again, would be affected subsequently by a resisting medium in much the same way as the planets themselves were. But a serious mathematical complication has hitherto made any adequate investigation of the effects impossible. The gravitational attraction of the planets themselves would make the gas collect about them; these gaseous condensations would have to be pushed through the rest of the medium by the planets, thus greatly increasing the resistance, since in all cases except Mercury the diameter of the condensation would much exceed that of the planet. But the motion of a satellite moving about a planet and perturbed by the sun is one of the most difficult dynamical problems ever solved, and the motion of a continuous medium in similar circumstances is necessarily still harder. Consequently, though we can estimate the order of magnitude of the diameters of the condensations, and can disprove various propositions that might be thought likely about the motion of the matter within them, we cannot determine their sizes or their internal motions accurately. The size of the condensation being an important factor in determining the resistance of the medium as a whole to the motion of a planet, we cannot apply the method of determining the age of the system from the eccentricity of the orbit of a planet to any planet except Mercury. We should expect the size of the condensations about the great planets to be such that all their satellites except the four outer ones of Jupiter and the two outer ones of Saturn were within them from the start. It is in accordance with this that the inner satellites move in orbits imperceptibly different from circles and in the planes of their primaries' equators, apart from small disturbances due to perturbations. But it is also probable that the medium within the condensations moved so as to offer a steady resistance to the motions of the satellites and make them approach their primaries; this has not been proved, but would explain several curious facts about the distances of the satellites if it is true.

There are a few anomalous satellites, which move about their primaries in the opposite direction to the revolution of the planets; these are the outermost two of Jupiter, the outermost of Saturn, all four of Uranus, and the single one of Neptune. It is probable in the last two cases that the rotation of the primaries is itself in the exceptional di-

rection, and that the satellites move just as might be expected if the motion of the medium near them was determined mainly by that of a planet rotating backwards. On the theory of ROCHE a single rotation or revolution in the wrong direction would present an almost insuperable difficulty to explanation, but on the Tidal Theory relics of the original rotation of the sun might be expected to persist in some of the planets, and afford no great objection to the theory. The retrograde satellites of Jupiter and Saturn, associated with direct-moving ones in the same subsystem, cannot be explained by the usual mechanism. But satellites formed by the sun's tidal action need not stay permanently with their parents. If the disruption was violent enough they might acquire such velocities as to be lost from their parents' influence entirely, and then would become for a time independent planets. If they later approached near another planet, the action of the resisting medium might help this to 'capture' them and keep them permanently as its own satellites. Such a history may be that of the retrograde satellites of Jupiter and Saturn, and also perhaps of the two direct ones of Mars.

The moon is definitely anomalous. It is one of the most massive satellites in the system, and yet it is associated with one of the smallest primaries. There are two possible lines of explanation of its origin. JEANS's investigations showed that tidal disruption might take place in two ways, depending on the state of the body affected. If it was highly condensed to the centre, it would develop a point on the outer surface and eject a filament, which would in turn become a number of nuclei all small compared with the primary. This is the normal event with a gaseous body, and accounts for the formation of the planets from the sun, the largest with a diameter a tenth of that of the primary, and for that of the satellites of the outer planets, which are still smaller in comparison with their primaries. But a nearly homogeneous body, and in particular a liquid one, would break up into a small number of pieces of comparable size. But we saw that the heavier planets probably retained their lighter constituents, while the smaller ones lost them, and also the smaller ones would take a shorter time to become liquid. It therefore appears possible that the great planets might have remained gaseous long enough to be broken up by the former method the first time they passed near the sun, while the terrestrial ones would be broken up, if at all, as liquids. But the disruption can only take place at all if the body approaches near enough to the tide-raising body, and the requisite distance depends on the density of the disturbed body. A terrestrial planet in the liquid state would be considerably denser than the sun, and would have to pass very near the sun's surface to be broken up. This affords a natural explanation of why the terrestrial planets did not form subsystems resembling those of Jupiter and Saturn. JEANS is inclined to think that the moon was formed from the earth



by tidal disruption in the liquid or partly liquid state, though the improbably close passage to the sun is rather an objection to this view.

The alternative explanation is due to Sir GEORGE DARWIN. If by any mutual action between the earth and the moon the two were brought together and combined into one planet (let us not at present consider how) the combined body would rotate in about four hours. Thus every point of the surface of the body would be pulled up and down twice in every four hours, or once every two hours, by the sun's tidal action. The points of high tide would of course be vertically under the sun and opposite to it. On the other hand a liquid mass set oscillating with two projections thus situated originally would continue to oscillate by itself unless disturbed, and the period of this oscillation for such a body as the earth in a liquid state would be about two hours. Thus every time the surface at a place was rising the sun's attraction would be making it rise further, and whenever it was falling the tidal action would increase the fall. Every oscillation would therefore be larger than the previous one, and the process could go on until so great a distortion of form was developed that the body became unstable and broke into two portions. This is the resonance theory of the origin of the moon. It rests on a numerical coincidence, namely that the period of the solar tide when the earth and moon formed one body should be the same as the natural period of an oscillation of the combined body; the verification of this coincidence constitutes an argument for the theory.

On either of these theories the moon would start its existence revolving in an orbit with a radius of the order of 20000 km. and a period of some hours. Its later history would be affected by the resisting medium, but probably much more by tidal friction. Even now the moon's tidal action distorts the solid earth and produces daily changes of level in the sea. A secondary effect is that the moon attracts the tidal protuberances; the moon's attraction on the earth is not quite what it would be if the tides did not exist. But if only there were no friction in the ocean or within the earth the moon's attraction would still reduce to a single force intersecting the earth's axis, and would not tend to turn the earth in either sense. Friction, however, introduces a force opposing the earth's rotation. The corresponding reaction on the moon tends to accelerate it and make it go further off. (The latter effect is related to the tendency of a motor-car to skid towards the outside of a bend when going too fast.) It is to this tidal action, first investigated with any thoroughness by Sir GEORGE DARWIN, that the moon has receded to its present distance and that the earth has come to rotate in 24 hours instead of about five, as it did just after the moon's separation. It appears that tidal friction is now mostly in the strong tidal currents in shallow seas such as the Bering Sea, the Yellow Sea, and the Irish Sea, and probably has been so throughout geological time. Internal

tidal friction is negligible, though it was mainly the latter that was considered by DARWIN. The disturbance of the earth's rotation and the moon's motion together produce the observed astronomical phenomenon of the secular acceleration of the moon's mean motion, the amount of which gives an estimate of the loss of energy by tidal friction, which is in satisfactory agreement with that found from observations of the tides themselves. The time needed for the changes, on the basis of the present rate with an allowance for the moon's smaller distance in former times, is about 4000 million years.

A further effect of tidal friction is that of the tides raised in the moon by the earth, which are much more intense than those produced in the earth by the moon, and have succeeded in destroying the moon's original rotation completely, and bringing the moon to a state such that it always keeps the same face turned towards the earth. Other satellites, so far as their rotation is observable, all seem to keep the same faces to their primaries; also Mercury, and perhaps Venus, always keep the same face to the sun. The planets more distant from the sun than the earth have not been affected appreciably by tidal friction due to either sun or satellites, but the orbits of some of the satellites may have been modified in this way.

The moon shows a curious fossil tide; it appears to have solidified at about a third of its present distance from the earth, and to have preserved ever since the tidal distortion it had just before solidification. The extra ellipticity must have been supported by the strength of the moon's materials for a time comparable with the age of the earth, and provides a piece of positive evidence against the common opinion that rocks have no power of resisting stresses, however small, provided they are maintained long enough.

### References.

#### Older Theories.

POINCARÉ, H.: *Leçons sur les Hypothèses Cosmogoniques*. Paris 1913.

#### Planetesimal Hypothesis.

CHAMBERLIN, T. C.: *The Origin of the Earth*. Chicago 1916.

#### Tidal Theory.

JEANS, SIR J. H.: *Problems of Cosmogony and Stellar Dynamics*. Cambridge 1919.

— *Astronomy and Cosmogony*. Cambridge 1928.

JEFFREYS, H.: *The Earth*. Cambridge 1924.

#### Tidal Friction.

DARWIN, SIR G. H.: *The Tides*. London 1911.

— *Scientific Papers*. Vol. 2.

# Über die galaktischen Nebel und den Ursprung der Nebellinien.

Von F. BECKER und W. GROTRIAN, Potsdam.

Mit 18 Abbildungen.

## Inhaltsverzeichnis.

	Seite
<b>A. Die Erscheinungsformen der galaktischen Nebel . . . . .</b>	9
1. Die diffusen Nebel . . . . .	9
2. Die planetarischen Nebel . . . . .	13
<b>B. Die Spektren der galaktischen Nebel . . . . .</b>	17
1. Die Spektren der planetarischen Nebel und ihrer Zentralsterne . . . . .	17
2. Die Spektren der diffusen Nebel . . . . .	27
3. Das Leuchten der galaktischen Nebel . . . . .	28
<b>C. Die Struktur der Spektren N II, O II und O III . . . . .</b>	35
1. Die Spektren N II und O III . . . . .	35
2. Das O II-Spektrum . . . . .	48
<b>D. Die Identifizierung der in den Nebelspektren auftretenden Linien . . . . .</b>	54
1. Die Identifizierung auf Grund der Wellenlängenübereinstimmung mit beobachteten irdischen Spektrallinien . . . . .	54
2. Die „verbotenen“ Nebellinien . . . . .	60
<b>E. Die BOWENSche Hypothese zur Erklärung des Auftretens der „verbotenen“ Linien in den Nebeln . . . . .</b>	69
1. Die physikalischen Grundlagen für die BOWENSche Hypothese. . . . .	69
2. Der physikalische Zustand in den Nebeln . . . . .	73
<b>F. Die Lichtanregung und Lichtemission in den Nebeln . . . . .</b>	79
1. Der Anregungsprozeß und die Intensitätsverteilung für die verschiedenen Spektren . . . . .	79
2. Die räumliche Emissionsverteilung in den planetarischen Nebeln und die Temperatur der Zentralsterne . . . . .	82
<b>G. Zur Kosmogonie der galaktischen Nebel . . . . .</b>	86

Vor kurzem gelang auf atomtheoretischer Grundlage die Identifizierung einiger Spektrallinien bisher unbekanntem Ursprungs, die in der Astrophysik eine wichtige Rolle spielen. Und zwar handelt es sich um die Hauptlinien im Emissionsspektrum der Milchstraßennebel. Die Identifizierung dieser Linien, die man früher einem hypothetischen Element Nebulium zuzuschreiben pflegte, wirft nicht nur neues Licht auf die Zustände in jenen Nebeln, sondern bedeutet auch für die Atomphysik einen Gewinn an wertvollen Erkenntnissen. Eine zusammenfassende Diskussion der hier berührten Tatsachen und Probleme dürfte deshalb sowohl Physikern wie Astronomen willkommen sein.

## A. Die Erscheinungsformen der galaktischen Nebel.

Phänomenologisch sind zwei Grundtypen von galaktischen Nebeln zu unterscheiden, die *diffusen* und die *planetarischen*. Als diffuse Nebel bezeichnet man ausgedehnte, schwachleuchtende Gebilde von höchst unregelmäßiger Form und Begrenzung. Ihre Gestalt läßt sich im einzelnen durch bloße Beschreibung schwer charakterisieren, doch findet man meistens mehr oder minder ausgeprägte Andeutungen wolkiger, relief- oder netzwerkartiger Struktur. Die scheinbaren Durchmesser der diffusen Nebel schwanken zwischen einigen Bogenminuten und mehreren Graden. Die planetarischen Nebel dagegen sind kleine, rundliche Scheiben oder Ringe, die eine gewisse äußere Ähnlichkeit mit den teleskopischen Bildern der Planeten zeigen und daher ihren Namen tragen. Die kleinsten von ihnen erscheinen beinahe sternförmig; sie sind aber auch dann noch durch ihr auffallend bläuliches Licht verhältnismäßig leicht von wirklichen Sternen zu unterscheiden.

Es wird sich empfehlen, die beiden Grundtypen zunächst gesondert zu betrachten.

1. **Die diffusen Nebel.** Bekannte Beispiele von diffusen Nebeln sind der große Orionnebel, die Plejadennebel, die ausgedehnten Nebelmassen bei  $\nu$  Scorpii und  $\rho$  Ophiuchi und andere. Ihre *Anzahl* dürfte auf 100 bis 150 beschränkt sein. Die *Verteilung* dieser Objekte am Himmel zeigt zwar im großen und ganzen eine Konzentration gegen die Ebene der Milchstraße, insofern nämlich, als alle Nebel in dem Gürtel zwischen plus und minus  $25^\circ$  galaktischer Breite liegen. Aus den Untersuchungen HUBBLES' scheint aber hervorzugehen, daß im Rahmen dieser Verteilung noch gewisse Gesetzmäßigkeiten gelten, die uns wichtige Aufschlüsse über die wirkliche Anordnung der Nebel im Raume geben können. Prüft man nämlich die Spektre der diffusen Nebel, so findet man, wie hier vorweg bemerkt sei, etwa bei der Hälfte der Objekte reine Emissionsspektre, während die übrigen kontinuierliche Spektre, in einzelnen Fällen mit überlagerten Absorptionslinien, ergeben. Die Nebel mit Emissionsspektren schließen sich nun in der überwiegenden Mehrheit eng an die Ebene der Milchstraße an, die mit kontinuierlichem Spektrum zerfallen dagegen, soweit bisher untersucht, in 6 getrennte Gruppen von je 2 bis 7 Objekten, die sich mit Ausnahme von 2 Gruppen (9 Objekte von 33) um einen größten Kreis gruppieren, dessen Ebene um etwa  $20^\circ$  gegen die galaktische Ebene geneigt ist und in gewisser Hinsicht der des lokalen Sternsystems entspricht. Diese Verteilung deutet nach HUBBLE darauf hin, daß die diffusen Nebel teils dem engeren System der B-Sterne, teils den viel weiter entfernten Sternwolken der Milchstraße angehören, ein Schluß, der uns wegen der geringen Zahl der untersuchten Objekte allerdings noch nicht zwingend

---

<sup>1</sup> Astrophys. Journ. 56, 174. 1922.



Abb. 1. Der Amerikanebel im Cygnus nach einer Aufnahme von BARNARD (Expos.  $4^h 20^m$ , Maßstab:  $1\text{ cm} = 11',4$ ). Das Bild zeigt deutlich die sternarmen Felder und Kanäle, die, nur an einzelnen Stellen (z. B. im oberen Teil der Aufnahme) von normaler Sternfülle unterbrochen, den Nebel umschließen.  
(BARNARD, A photogr. Atlas of selected regions of the Milky Way.)

erscheint. Sicher ist nur, daß der Trennung in zwei Spektraltypen ein Unterschied in der physikalischen Konstitution entspricht; wie wir später sehen werden, handelt es sich bei den Emissionsnebeln um wirkliche Gasmassen, bei den anderen dagegen wahrscheinlich um Wolken von staubartiger Beschaffenheit. Auch die Struktur der Nebel scheint bis zu einem gewissen Grade davon beeinflußt zu sein; Emissionsspektren zeigen sich im allgemeinen mit faseriger oder netzartiger, kontinuierliche mit wolkenförmiger Struktur verknüpft.

Eine merkwürdige Erscheinung, die man bei vielen diffusen Nebeln beobachtet, ist die auffallende *Sternarmut* ihrer Umgebung, die sich stellenweise bis zu absoluter Sternleere steigert (Abb. 1). Während man früher zu der physikalisch wohl schwer faßbaren Vorstellung neigte, der Nebel habe auf seinem Wege die Sterne gleichsam aufgezehrt, darf heute aus den systematischen Sternzählungen WOLFS<sup>1</sup> und anderer, sowie den Milchstraßen-aufnahmen BARNARDS<sup>2</sup> als erwiesen gelten, daß es sich hier nicht um wirkliche Sternleeren, sondern um Absorptionsphänomene handelt.

Normalerweise wächst nämlich die Anzahl der Sterne regelmäßig mit abnehmender Helligkeit. Tritt aber ein absorbierendes Medium dazwischen, so ändern sich die

Verhältnisse. Gesetzt den Fall, die Absorption betrage eine Größenklasse, dann werden wir die Zahl der Sterne irgendeiner Größe, etwa der 12., zu gering finden, weil es sich hier ja in Wirklichkeit um Sterne 11. Größe handelt, deren Zahl an sich geringer ist. Allgemein wird die Anzahl der Sterne einer bestimmten Größenklasse um so tiefer unter dem Normalwert liegen, je stärker die Absorption ist.

Sehr instruktiv zeigt dies das abgebildete Diagramm (Abb. 2) einer von WOLF in der Umgebung des Amerikanebels im Cygnus ausgeführten Sternzählung. Als Abszissen sind die Größenklassen, als Ordinaten die Logarithmen der Sternzahlen aufgetragen. Die ausgezogene Kurve gibt die normale Sternfülle der Milchstraße, die gestrichelte die Sternzahlen in den sternarmen Gebieten um den Nebel.

Bis zur 8. Größe liegt die Sternzahl in den „Leeren“ aus unbekanntem Gründen über dem normalen Wert. Dann aber setzt plötzlich ein Knick ein, und von der 9. Größe an verläuft die gestrichelte Kurve unterhalb der anderen und parallel zu ihr. Bei der 12. Größe bekommt sie einen zweiten

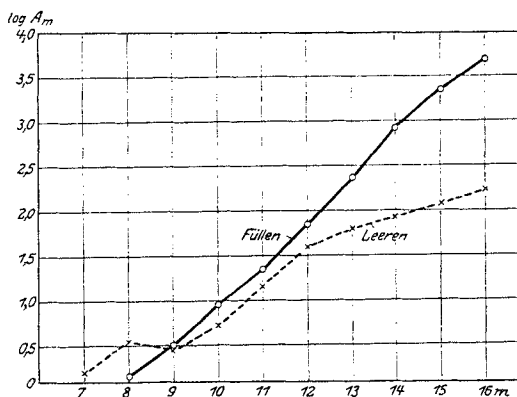


Abb. 2. Sternhäufigkeit in der Umgebung des Amerikanebels. (Nach WOLF: Astron. Nachr. 223.)

<sup>1</sup> Astron. Nachr. 223, 89. 1925.

<sup>2</sup> A photogr. Atlas of selected regions of the Milky Way. Washington 1927.

Knick und scheint erst bei der 17. der normalen Kurve wieder parallel zu werden.

Die Erklärung für dieses Verhalten ergibt sich zwanglos aus folgender Vorstellung. In der mittleren Entfernung der Sterne 8. bis 9. Größe liegt eine einzelne, absorbierende Dunkelwolke. Die Sterne, die sich in der Wolke selbst befinden, werden um so stärker geschwächt, je größer der Lichtweg innerhalb der Wolke ist. Da die Sterne 9. Größe im Durchschnitt weiter von uns entfernt sind als die der achten, werden sie von der Absorption stärker betroffen, und die Häufigkeitskurve zeigt zwischen der 8. und 9. Größe die Tendenz, der Abszissenachse parallel zu werden. Die Sterne 10. Größe und alle folgenden liegen bereits hinter der Wolke, sie werden alle um den gleichen Betrag geschwächt, daher verläuft die Leerenkurve zwar unterhalb der normalen Kurve, aber ihr parallel. Der Betrag der Abschwächung läßt sich aus der Versetzung der beiden Kurven längs der Abszissenachse entnehmen, er beläuft sich auf etwa 0,5 Größenklassen. In der mittleren Entfernung der Sterne 12. Größe beginnt dann eine zweite Wolke, die sehr viel ausgedehnter ist; denn bei der 16. Größe divergieren die Kurven noch immer. Sie scheinen nach Zahlen, die in das Diagramm nicht mehr eingetragen wurden, bei der 17. wieder parallel zu werden. Die Absorption durch diese Wolke steigt bis auf  $3\frac{1}{2}$  Größenklassen. Eine der beiden Wolken steht jedenfalls mit dem hellen Nebel in Verbindung, denn ähnliche Verhältnisse finden wir auch in der Umgebung anderer diffuser Nebel.

Die Gas- oder Staubwolken, die den hellen Nebel bilden, dehnen sich also offenbar weit über dessen Grenzen hinaus als dunkle Massen aus und absorbieren ganz oder teilweise das Licht der hinter ihnen befindlichen Sterne. Die Aufnahmen WOLFS und besonders BARNARDS geben an zahlreichen Stellen der Milchstraße, auch unabhängig von hellen Nebeln, dunkle Massen, die sich durch ihre Absorptionswirkung als Silhouetten mehr oder weniger scharf von dem fast kontinuierlich leuchtenden Untergrund der schwachen Sterne abzeichnen. Manche von diesen sogenannten dunklen Nebeln erscheinen bei genügend langer Belichtung ebenfalls leuchtend; zwischen ihnen und den hellen Nebeln im engeren Sinne besteht ein fließender Übergang (vgl. die Karten 31, 34, 38, 47 u. a. des BARNARDSchen Atlas). Diese Sachlage führt unmittelbar zu der Vorstellung, daß auch die eigentlichen hellen Nebel an sich dunkel sind und ihre Helligkeit nur äußeren Ursachen, wie etwa der Bestrahlung durch benachbarte, besonders leuchtkräftige Sterne verdanken. Wir werden auf diesen Punkt später noch ausführlicher zurückkommen.

Übrigens sind von HAGEN<sup>1</sup> auf der Vatikanischen Sternwarte visuell auch außerhalb der Milchstraße ausgedehnte, sehr schwach leuchtende Nebelfelder beobachtet worden, denen möglicherweise dasselbe Substrat zugrunde liegt, wie den diffusen Milchstraßennebeln. Wenn dies der Fall ist, würden die Nebel allerdings ein sehr viel universelleres Phänomen sein, als man bisher angenommen hat.

Im Bereich einzelner diffuser Nebel, insbesondere im Orionnebel, hat man zahlreiche Sterne von veränderlicher Helligkeit gefunden, deren Lichtwechsel wahrscheinlich auf innere Bewegungen der Nebelmassen

<sup>1</sup> Publ. Specola Vaticana 6. 1922—1928.

zurückzuführen ist<sup>1</sup>. Derartige Bewegungen haben sich auch durch Messung von Radialgeschwindigkeiten an verschiedenen Punkten des Nebels nachweisen lassen. Die auf dem Lickobservatorium erhaltenen Radialbewegungen schwanken zwischen +9,7 und -24,9 km/sek. Sie bestätigen nicht die von FABRY, BOURGET und BUISSON vermutete Rotation des Nebels, sondern deuten auf ein regelloses Durcheinanderwogen der Gasmassen. Die Geschwindigkeit des ganzen Nebels ergibt sich im Mittel zu +17,5 km, oder -0,1 km nach Abzug der Sonnenbewegung; der Nebel ist also in bezug auf das Sternsystem nahezu in Ruhe. Für vier weitere Nebel liegen die Werte zwischen -5 und +23 km. Als mittlere Geschwindigkeit der diffusen Nebel gegen das Sternsystem folgt aus diesen Messungen der Betrag +11 km/sek.

Gelegentlich hat man auch Lichtänderungen der Nebel selbst beobachtet, NGC 1555 sowie die Nebel bei den Veränderlichen R Coronae australis und R Monocerotis sind bekannte Beispiele dafür.

**2. Die planetarischen Nebel.** Unter den planetarischen Nebeln gibt es verhältnismäßig große Objekte mit scheinbaren Durchmessern von 12—15 Bogenminuten und auch sehr kleine, die sich kaum von Fixsternen unterscheiden lassen. Von den größeren dürfte keiner der Entdeckung entgangen sein; wenn außer den heute bekannten 125 planetarischen Nebeln noch weitere existieren, sind sie unter den kleinen, sternartigen zu suchen. Eine beträchtliche Erhöhung der genannten Zahl ist wohl nicht zu erwarten; denn bei der Bearbeitung des DRAPER-Kataloges, der die Spektre von 220 000 Sternen bis zur 10. Größe gibt, wurde nur *ein* bis dahin unbekannter planetarischer Nebel gefunden. Jedenfalls handelt es sich um verhältnismäßig seltene Objekte; ein Punkt, der für die Beurteilung ihrer kosmischen Stellung ins Gewicht fällt.

Die räumliche *Verteilung* der planetarischen Nebel ist dadurch charakterisiert, daß die kleineren von ihnen eine straffe Bindung an die Ebene der Milchstraße zeigen, während einige wenige Objekte mit großem scheinbaren Durchmesser über den ganzen Himmel verstreut sind. Betrachtet man in roher Annäherung den scheinbaren Durchmesser als umgekehrt proportional der Entfernung, so werden die scheinbar größten Objekte im allgemeinen die uns zunächst stehenden sein, und ihre große Winkeldistanz von der galaktischen Ebene erklärt sich als rein perspektivische Erscheinung, dadurch bedingt, daß der irdische Beobachter selbst sich in dieser Ebene befindet. In Wirklichkeit werden daher auch jene Objekte der Milchstraße relativ nahe sein, so daß wir die planetarischen Nebel im ganzen als galaktisches Phänomen betrachten dürfen.

Wie schon bemerkt, sind die planetarischen Nebel durchweg viel regelmäßiger gebaut als die diffusen Nebel. Immerhin zeigen auch sie in ihren Formen eine große Mannigfaltigkeit (Abb. 3). Nach H. D. CUR-

<sup>1</sup> Harvard Circular Nr. 254. 1927.



TIS<sup>1</sup>, der die planetarischen Nebel eingehend studiert hat, lassen sich etwa folgende sieben Grundformen unterscheiden: A. schraubenförmige Nebel; B. ringförmige (runde oder elliptische) Nebel; C. kreisförmige oder elliptische Scheiben mit hellen Rändern; D. ähnliche Formen wie C, doch mit starker Abstumpfung an den Enden der großen Achse; E. Scheiben mit abnehmender Helligkeit längs und an den Enden der großen Achse; F. runde, strukturlose Scheiben, die an den Rändern lichtschwächer sind als in der Mitte; G. sternartige Nebel.

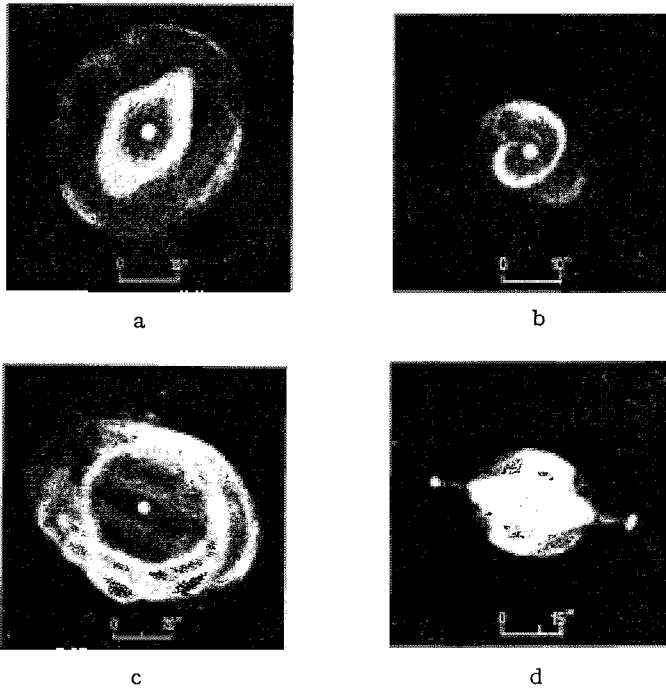


Abb. 3. Beispiele von planetarischen Nebeln nach H. D. CURTIS. (Zeichnungen auf Grund photographischer Aufnahmen mit verschiedenen Belichtungszeiten.) a) NGC 3242; b) NGC 6543; c) NGC 6720 (Ringnebel in der Leier); d) NGC 7009. Vgl. auch die Spektren Abb. 5 und 6.

Zweifellos sind diese Formen Maskierungen der wahren Gestalt. CURTIS kommt auf experimentellem Wege (durch Versuche mit halbdurchsichtigen Modellen, die in einer Flüssigkeit aufgehängt und im durchgehendem Lichte beobachtet wurden) zu dem Schluß, daß rein formal die Annahme zweier Grundtypen genügt, um alle beobachteten Erscheinungen zu erklären, nämlich breiter äquatorialer Ringe, die nach den Polen zu dünner werden, und ellipsoidischer Schalen, deren Dicke von

<sup>1</sup> Publ. of the Lick Obs. 13, part III. 1918.

den Polen zum Äquator hin abnimmt. Die erste Form läßt die Ringnebel, die zweite die unter F genannten Scheiben unerklärt, für jeden vorkommenden Fall bietet aber eine der beiden Formen, unter bestimmtem Winkel betrachtet, die geeignete Erklärung.

Wie gesagt, ist dies eine rein formale Deutungsweise; ob die verlangten Gebilde im Bereich des physikalisch Möglichen liegen, dürfte mehr als fraglich sein.

In den Zentren der planetarischen Nebel fanden schon frühere Beobachter häufig einen Stern, den man wegen seiner Lage als *Zentralstern* bezeichnete. Wie neuere Untersuchungen erwiesen haben, ist der Zentralstern bei den planetarischen Nebeln eine so verbreitete Erscheinung, daß man sie als die Regel betrachten muß und an der physischen Zusammengehörigkeit von Stern und Nebel nicht mehr zweifeln kann. Bei den Objekten, in denen der Zentralstern zu fehlen scheint, läßt sich dies meistens aus äußeren Gründen erklären; entweder handelt es sich um Nebel, die so klein sind, daß man keine Einzelheiten darin erkennen kann, oder der Zentralstern ist relativ lichtschwach und hebt sich auf der Platte nicht von der Nebelmasse ab. Einzelne Fälle, wie NGC 6565 und 6741 scheinen allerdings noch der Aufklärung zu bedürfen.

Das Vorhandensein des Zentralsterns als leicht zu pointierenden Objekts ermöglicht die Messung photographischer *Parallaxen*. Nach VAN MAANEN<sup>1</sup>, der auf diese Weise die Entfernungen von 16 Nebeln bestimmt hat, streuen die Parallaxen zwischen 0",002 (NGC 6720) und 0",029 (NGC 6543); die mittlere Parallaxe ergibt sich für die untersuchten 16 Objekte zu 0",012 (83 Parsecs). Die scheinbare Helligkeit der Zentralsterne dieser 16 Nebel beträgt im Mittel 12,3 photographisch. Auf Grund des Parallaxenwertes 0",012 folgt daraus eine mittlere absolute Helligkeit von +7,5. Wir lassen dies Ergebnis — sehr geringe absolute Helligkeit der Zentralsterne — einstweilen unerörtert, um später in anderem Zusammenhang darauf zurückzukommen.

Zur weiteren Charakteristik der planetarischen Nebel sei noch an die Messung ihrer *Radialgeschwindigkeiten* durch CAMPBELL und MOORE<sup>2</sup> erinnert. Die genannten fanden nach Ausschluß von sechs abnorm schnell bewegten Objekten (+ 90 km/sek.) für 96 Nebel eine durchschnittliche Geschwindigkeit von rund 30 km/sek. gegen das Sternsystem. In zahlreichen, hauptsächlich elliptischen Nebeln ergaben die Linienverschiebungen Anzeichen für relative Bewegungen der Nebelmaterie, die in den meisten Fällen als Rotationen um die kleine Achse gedeutet werden können.

Daraus ergibt sich eine Möglichkeit, bei bekannter Parallaxe des Nebels die Masse des Nebelkernes abzuschätzen. Nimmt man nämlich an, daß erstens die Rotationsachse senkrecht zur Gesichtslinie liegt und mit der kleinen Achse des Nebellipsoids zusammenfällt, und zweitens das Maximum

<sup>1</sup> Mt. Wilson Contrib. Nr. 237. 1922.

<sup>2</sup> Publ. of the Lick Obs. 13, part IV. 1918.

der relativen Geschwindigkeit zweier Punkte, die in gleicher Entfernung beiderseits vom Zentralstern auf der großen Achse liegen, gleich der doppelten Rotationsgeschwindigkeit eines Nebelteilchens in dieser Entfernung vom Zentralstern ist, so gilt nach dem dritten KEPLERSchen Gesetz

$$M + m = \frac{v^2 r}{k},$$

wo  $M$  und  $m$  die Masse des Kernes, bzw. des Nebelteilchens in Einheiten der Sonnenmasse,  $r$  der Bahnhalmmesser,  $v$  die lineare Geschwindigkeit des Teilchens in astronomischen Einheiten und  $k$  die GAUSSsche Konstante ist.

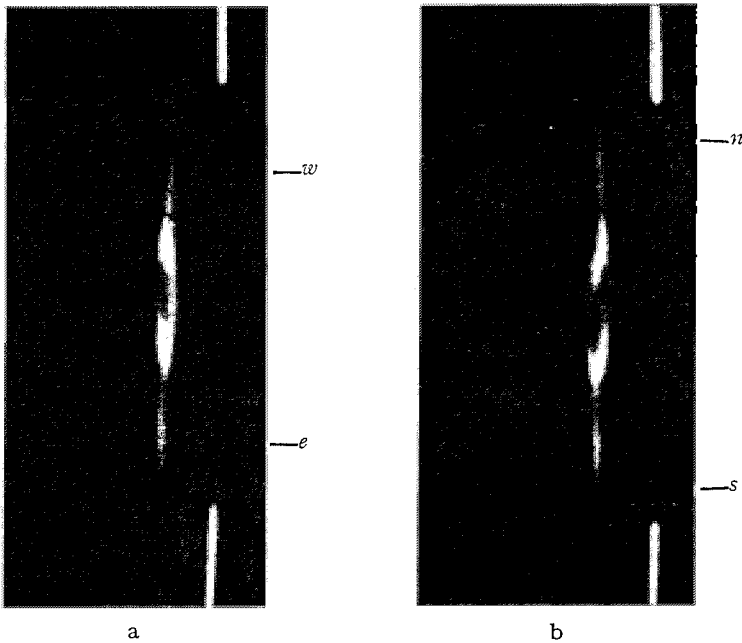


Abb. 4. Struktur der  $N_7$ -Linie im Nebel NGC 2392. a) längs der kleinen, b) längs der großen Achse des elliptischen Nebels. Die verbreiterten, in zwei Komponenten gespaltenen Mittelstücke der Linie entsprechen der Kernpartie des Nebels, die schmalen äußeren Enden dem lichtschwachen Ring, der den Kern umgibt. Für die Punkte  $w$  und  $e$  einerseits und  $n$  und  $s$  andererseits sind die relativen Geschwindigkeiten nach CAMPBELL und MOORE:  $w - e = +38$  km/sek.,  $n - s = +33$  km/sek. Sollen diese Differenzen als Rotationseffekt gedeutet werden, so müßte die Rotationsachse zwischen den Spaltstellungen  $a$  und  $b$  liegen. Die verwickelte Struktur des Mittelstückes der Linie läßt sich wohl kaum auf einfache Rotation zurückführen. ZEEMAN-Effekt kommt nach CAMPBELL und MOORE nicht in Frage, vielleicht aber Selbstumkehrung.

Die hier abgebildete Linienstruktur ist charakteristisch für eine Reihe weiterer Nebel, die sich alle durch Ringbildung und das Auftreten von  $\lambda 4686$  He II auszeichnen. (Nach Lick Publ. 13.)

Für den Ringnebel in der Leier ergibt sich auf diese Weise  $M$  zu 3,7, bzw. 13,8 Sonnenmassen, je nachdem man die Parallaxe nach NEWKIRK (0,015) oder nach VAN MAANEN (0,004) ansetzt. Für NGC 7662 findet man

$M = 18,8$ , für NGC 7009 nach roher Abschätzung der Parallaxe  $M = 162$ , also Werte, die die Sonnenmasse um ein Vielfaches übertreffen. Dabei sind die gefundenen Zahlen als Mindestwerte zu betrachten, die eine entsprechende Vergrößerung erfahren, wenn die Rotationsachse nicht, wie angenommen, senkrecht zur Gesichtslinie steht, sondern gegen sie geneigt ist. Die Ableitung gilt natürlich nur unter der Voraussetzung, daß die Gravitation den entscheidenden Einfluß auf die Bewegung der Nebelteilchen ausübt. Wahrscheinlich spielt aber in den Nebeln auch der Strahlungsdruck eine wesentliche Rolle; man wird daher den Rechnungsergebnissen nicht allzuviel Gewicht beilegen.

Übrigens zeigt das Verhalten der Linien, daß die Nebel jedenfalls nicht wie feste Körper rotieren; vielmehr ist die Geschwindigkeit der äußeren Schichten kleiner als die der inneren. Daneben scheinen andere, einstweilen noch unbekannte Effekte die Linienstruktur zu beeinflussen, so daß die Deutung der Beobachtungen in manchen Fällen zweifelhaft bleibt (Abb. 4).

Planetarische und diffuse Nebel treten übrigens auch in den Magelanschen Wolken auf, die zwei abgeschlossene Sternsysteme bilden. Soweit diese Objekte untersucht werden konnten, zeigen sie dieselben Eigenschaften wie die galaktischen Nebel.

## B. Die Spektre der galaktischen Nebel.

Die Spektre der Milchstraßennebel kennen wir in ihren Grundzügen schon aus älteren Arbeiten, unter denen besonders die von KEELER, CAMPBELL und WOLF hervorzuheben sind. In neuerer Zeit haben vor allem WRIGHT<sup>1</sup> und HUBBLE<sup>2</sup> umfassendes, einheitlich bearbeitetes Material veröffentlicht, ersterer für die planetarischen, letzterer für die diffusen Nebel. Auf die von ihnen gesammelten Daten werden wir uns im folgenden hauptsächlich stützen. Aus äußeren Gründen stellen wir diesmal die planetarischen Nebel voran.

### 1. Die Spektre der planetarischen Nebel und ihrer Zentralsterne.

Die planetarischen Nebel liefern ausgesprochene Emissionsspektre, in der Regel mit kontinuierlichem Untergrund. Im Spaltspektrographen erscheinen die Emissionen als Linien, bei Aufnahmen mit spaltlosem Spektrographen oder Objektivprisma als nebeneinanderliegende monochromatische Bilder des Nebels selbst (Abb. 5 und 6). Nachstehende Tabelle (S. 20 ff.) gibt eine Zusammenstellung aller bisher in den Spektren der planetarischen Nebel beobachteten Linien mit ihren relativen Intensitäten nach WRIGHT. Die Intensitätswerte beruhen auf photometrischen Messungen an Aufnahmen mit einem Quarzprismenspektrographen und sind durch Multiplikation mit einem geeigneten Faktor so abgestimmt, daß die Gesamtintensität von  $H\beta + H\gamma$  immer gleich 100 ist. Das Zeichen "s" bedeutet, daß die Intensität der betreffenden Linie

<sup>1</sup> Publ. of the Lick Obs. 13, part VI. 1918.

<sup>2</sup> Astrophys. Journ. 56, 162, 400. 1922.

wegen Überbelichtung, ein Punkt, daß sie wegen zu großer Schwäche oder aus anderen Gründen nicht gemessen wurde. Kursiv gedruckte Zahlen beziehen sich auf ein anderes Intensitätssystem und können

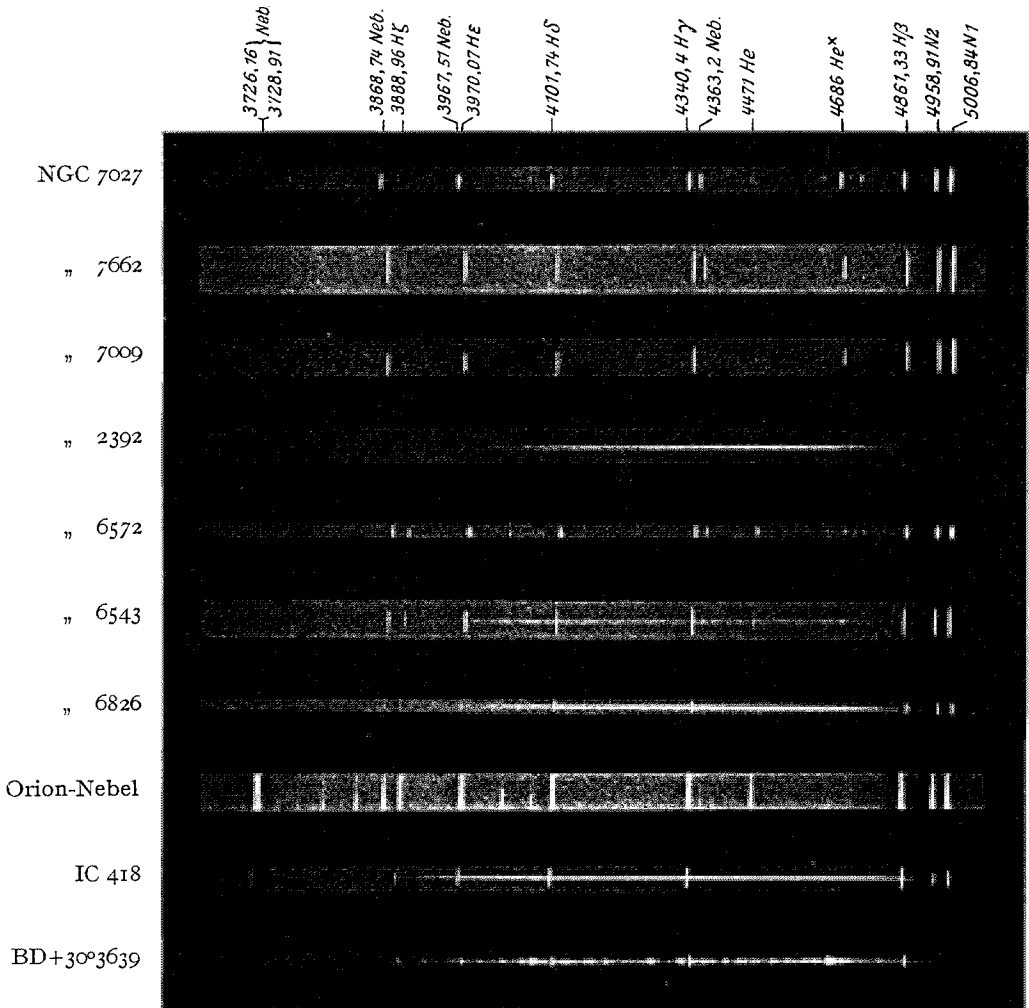


Abb. 5. Die Spektren einiger galaktischer Nebel nach W. H. WRIGHT.  
Lick Publ. 13, 1918.

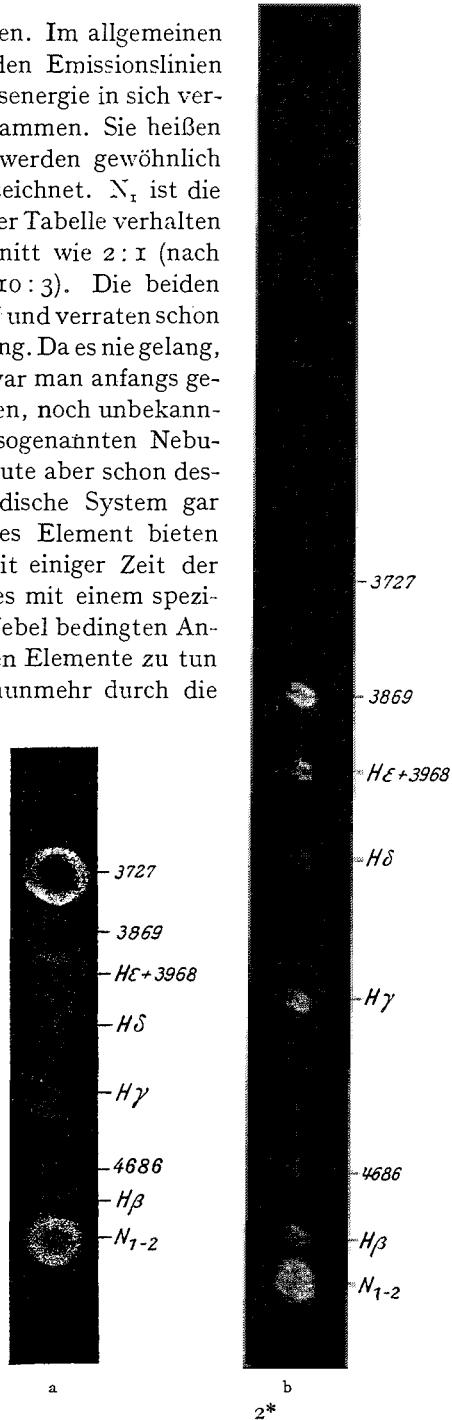
daher nicht zu quantitativen Vergleichen herangezogen werden. Die Nebel sind durch ihre Nummer im New General Catalogue von DREYER (NGC) und dessen Nachtrag (IC) bezeichnet.

Obwohl die Diskussion der Spektren vom physikalischen Standpunkt einem späteren Abschnitt vorbehalten ist, sei schon hier auf die wichtig-

sten Eigentümlichkeiten hingewiesen. Im allgemeinen dominieren im Spektrum die beiden Emissionslinien 5007 und 4959, die mehr Strahlungsenergie in sich vereinigen als alle anderen Linien zusammen. Sie heißen daher die Hauptnebellinien und werden gewöhnlich durch die Symbole  $N_1$  und  $N_2$  bezeichnet.  $N_1$  ist die intensivere von beiden; nach unserer Tabelle verhalten sich die Intensitäten im Durchschnitt wie 2 : 1 (nach CAMPBELL und MOORE etwa wie 10 : 3). Die beiden Linien treten immer zusammen auf und verraten schon dadurch ihren gemeinsamen Ursprung. Da es nie gelang, sie im Laboratorium zu erzeugen, war man anfangs geneigt, diese Linien einem besonderen, noch unbekanntem Element zuzuschreiben, dem sogenannten Nebulium. Diese Auffassung läßt sich heute aber schon deshalb nicht halten, weil das periodische System gar keinen Platz mehr für ein solches Element bieten würde. Deshalb hat sich schon seit einiger Zeit der Gedanke durchgesetzt, daß man es mit einem speziellen, durch die Konstitution der Nebel bedingten Anregungszustand eines der bekannten Elemente zu tun habe, und diese Vermutung ist nunmehr durch die Identifizierung der Linien bestätigt worden. Doch darüber später.

Nächst den Hauptnebellinien bestimmt die BALMER-Serie des Wasserstoffs den Charakter der Spektren. Die stärkste Linie im normalen photographischen Spektrum ist  $H\beta$ , sie verhält sich zu  $N_2$  wie 1 : 2. Die Tabelle S. 20ff. gibt allerdings mehrere bemerkenswerte Ausnahmen von dieser Regel, z. B. die Nebel IC 418, IC 4997 und andere.  $H\gamma$  hat ungefähr dieselbe Intensität, während von  $H\delta$  an die Linien mit abnehmender Wellenlänge im allgemeinen schwächer werden. Die Serie läßt sich in einzelnen Spek-

Abb. 6. Spektre von planetarischen Nebeln, aufgenommen von WRIGHT mit spaltlosem Spektrographen. a NGC 6720 (Ringnebel); b NGC 7009. (Nach Lick Publ. 13.)



2\*







$\lambda$	Identifizierung	NGC 40	IC 1747	IC 351	NGC 1535	IC 418	NGC 1976	NGC 2022	IC 2149	IC 2165	NGC 2392	NGC 2440	NGC 3242	NGC 4361	IC 3358	IC 4593	NGC 6210	IC 4634	NGC 6309	NGC 6543	NGC 6572	NGC 6629	NGC 6644	IC 4732
4340,46	He I	49	(50)	47	48 ±	49	100	•	50	47	50	51	51	•	53	47	50	50	•	49	50	•	•	•
(4353)	?	•	•	•	(20 ±)	•	6	•	•	27	37	(20)	(15)	•	•	•	10	8	•	3	14	•	•	•
4363,21	O III	•	•	18	(20 ±)	•	4	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	2	7	•	•	•
4388,0	He I	•	•	•	(5 ±)	1	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	7	7	•	•	•
(4416)	O II	•	•	•	(10)	•	•	•	16 ±	•	•	•	(8)	•	•	•	•	•	•	11	12	•	•	•
4471,54	He I	•	•	•	•	•	20	•	•	10	•	•	(5)	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
4541,4	He II	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
4571,5	?	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
4634,1	N III	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
4640,9	N III	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
4649,2	N III	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
4658,2	O II	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
4685,76	O II	•	•	•	(25 ±)	•	2	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
4711,4	He II	•	•	58	(5 ±)	•	•	•	•	•	•	62	49	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
4729,6	He I	•	•	•	(10 ±)	•	•	•	•	•	•	•	(5)	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
4759,8	?	•	•	•	(5 ±)	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
4804,2	He I	•	•	•	(10 ±)	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
4824,2	He I	•	•	•	(10 ±)	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
4854,32	He I	•	•	•	(10 ±)	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
4924,2	He I	•	•	•	(10 ±)	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
4959,01	O III	•	•	•	(10 ±)	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
5000,84	O III	•	•	•	(10 ±)	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
5077,•	He I	•	•	•	(10 ±)	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
5111,3	He I	•	•	•	(10 ±)	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
(5655)	He II	•	•	•	(10 ±)	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
5737,•	?	•	•	•	(10 ±)	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
5754,8	N II?	•	•	•	(10 ±)	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
5875,7	He I	•	•	•	(10 ±)	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
6302,•	He I	•	•	•	(10 ±)	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
6313,•	?	•	•	•	(10 ±)	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
6364,•	?	•	•	•	(10 ±)	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
6548,1	N II	•	•	•	(10 ±)	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
6564,79	He I	•	•	•	(10 ±)	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
6583,6	N II	•	•	•	(10 ±)	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
6677,•	He I	•	•	•	(10 ±)	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
6730,•	?	•	•	•	(10 ±)	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
	Spektrum des Zentralsternes																							
		em	em	em?	kont + abs.	em + abs.		kont	kont	kont	em + abs.		kont	kont	kont	kont	em + abs.?	kont	kont	em	em + abs.?	kont	kont	

$\lambda$	Identifizierung	IC 4776	NGC 6720	NGC 6741	NGC 6751	IC 4846	NGC 6790	NGC 6803	NGC 6807	+ 30,3639	NGC 6818	NGC 6826	NGC 6833	NGC 6879	NGC 6884	NGC 6886	NGC 6891	IC 4997	NGC 6905	NGC 7009	NGC 7026	NGC 7027	IC 5117	IC 5217	NGC 7662
4349,46	H $\gamma$ .....	47	•	37	•	51	47	48	45	90	49	51	51	44	44	43	41	52	•	50	43	43	39	47	25
(4353)	?	•	•	•	•	(7)	26	(12)	17	•	(15)	8	16	(10)	22	26	•	57	•	15	•	30	26	16	15 ±
4363,21	O III.....	14	•	20	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
4388,0	He I.....	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
(4416)	O II.....	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
4471,54	He I.....	10	•	•	•	•	13	(10)	(6)	•	•	10	10	•	•	•	•	•	•	10	10	9	•	•	•
4517,1	He II.....	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
4571,5	?	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
4634,1	N III.....	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
4640,9	N III.....	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
4649,2	O II.....	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
4687,2	?	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
4685,76	He II.....	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
4711,4	?	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
4712,6	He I.....	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
4725,15	?	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
4740,2	?	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
4801,32	H $\beta$ .....	53	•	63	•	49	53	52	55	110	51	49	49	56	56	57	59	48	•	28	20	43	•	•	•
4922,2	He I.....	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
4958,91	O III.....	77	•	170 ±	•	78	180 ±	100 ±	77	8	112	70	53	77	160	180	86	30	•	85 ±	115 ±	140	75	145	
5056,84	O III.....	•	•	370 ±	•	126	360 ±	130 ±	s	10	s	100	110	125	286	330	194	47	•	130 ±	s	s	s	300	
5017,.....	He I.....	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	
5411,3	He II.....	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
(565,5)	?	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
5737,.....	?	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
5754,8	N II?.....	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
5875,7	He I.....	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
6302,.....	?	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
6313,.....	?	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
6364,.....	?	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
6548,1	N II.....	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
6569,79	H $\alpha$ .....	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
6589,6	N II.....	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
6677,.....	He I.....	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
6730,.....	?	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
	Spektrum des Zentralsternes	em? + kont	kont		em		kont	kont?	kont?	em + abs.		em + abs.	kont	kont	kont?		kont	kont	kont + em	kont	em	kont		em?	kont

Bemerkungen: In Klammern gesetzte Linien sind nur vermutet. NGC 1976 ist der große Orionnebel, also nicht planetarisch.

tren bis  $H\xi$  verfolgen.  $H\delta$ ,  $H\zeta$  und  $H\xi$  decken sich mit Linien anderen Ursprungs,  $H\varepsilon$  liegt so nahe bei der nicht identifizierten Linie 3967, daß auch hier die Intensitäten in der Regel nur für beide Linien gemeinsam bestimmt werden konnten. Auf panchromatischen Platten bekommt man noch  $H\alpha$ , die in den wenigen Fällen, wo sie in der Tabelle erscheint, an Intensität ungefähr mit  $H\beta$  übereinstimmt.

Außer dem Wasserstoff ist das Helium in zahlreichen Linien vertreten. Neben den Linien des neutralen Heliums (He I) finden wir die Glieder der PICKERING-Serie  $\lambda$  4200, 4541, 5411 und die Linie  $\lambda$  4686 der FOWLER-Serie, beide dem ionisierten Helium angehörend. Die He I-Linien und die der PICKERING-Serie treten im allgemeinen wenig hervor, dagegen ist 4686, wenn vorhanden, meistens sehr intensiv.

Die Identifizierung der übrigen Linien ist erst neuesten Datums und soll in einem späteren Abschnitt begründet werden. Unbekannten Ursprungs sind noch heute die mit einem Fragezeichen versehenen Linien.

Es liegt nahe, nach den Intensitätsverhältnissen, dem Vorhandensein oder Fehlen bestimmter Linien eine *Klassifizierung* der Nebelspektren aufzustellen. Derartige Versuche sind z. B. im DRAPER-Katalog der Sternspektren und später von WRIGHT unternommen worden. Sie haben aber nur dann eine mehr als rein formale Bedeutung, wenn die Anregungsbedingungen der Linien bekannt sind, und das war für die Mehrzahl der Linien bisher nicht der Fall. Eine Einteilung, die auf die Anregungsbedingungen der neuerdings identifizierten Linien bereits Rücksicht nimmt, hat Miss PAYNE<sup>1</sup> vorgeschlagen; wir müssen uns hier mit einem Hinweis darauf begnügen.

Als wichtiges Charakteristikum der planetarischen Nebel muß schließlich noch das kontinuierliche Spektrum erwähnt werden, das bei der Grenze der BALMER-Serie beginnt und sich in das ultraviolette Gebiet erstreckt. Dieselbe Erscheinung ist von EVERSHERD im Chromosphärenspektrum der Sonne beobachtet worden, von HUGGINS und anderen als kontinuierliches Absorptionsgebiet im Spektrum der Vega. Dieses kontinuierliche Spektrum gehört wie die BALMER-Serie dem Wasserstoff an und entsteht, wenn nach vorausgegangener Ionisation die freien Elektronen sich wieder mit den Atomen vereinigen. Sein Auftreten in den Spektren der planetarischen Nebel gibt, wie wir später sehen werden, einen wichtigen Fingerzeig für die Erklärung des Leuchtens der Nebel.

Eine Eigentümlichkeit, auf die schon WOLF<sup>2</sup> aufmerksam gemacht hat, ist die ungleichmäßige Verteilung der Emissionen innerhalb der planetarischen Nebel. Die monochromatischen Bilder, die man bei Aufnahmen mit dem Objektivprisma erhält, sind in Form und Größe sehr verschieden. Ein typisches Beispiel ist der Ringnebel in der Leier (NGC 6720). Während die Bilder  $\lambda$  3727 und  $N_1N_2$  ringförmig erscheinen, ist 4686 eine kleine, schwach aber gleichmäßig erhellte Scheibe, die beim

<sup>1</sup> Harvard Bulletin 855. 1928.

<sup>2</sup> VJS 43, 283. 1908.

direkten Anblick des Nebels, wo sich alle Bilder überlagern, das Innere des Ringes ausfüllt (vgl. Abb. 6). Genauere Messungen ergeben nach WRIGHT folgendes:

Bild	Innerer Durchmesser	Äußerer Durchmesser
$N_1N_2$	34''	86''
4686	—	46''
3727	43''	90''

Allgemein scheint 4686 im Inneren, 3727 in den äußeren Teilen der Nebel intensiver zu sein. Untersucht man die Größe der monochromatischen Bilder, so ist die Reihenfolge vom kleinsten zum größten in der Regel diese: 3426, 4686, BALMER-Serie, 3869, 3727.  $N_1$  und  $N_2$  sind gewöhnlich zwischen  $H\beta$  und 3869 einzuordnen.

Die Ursache dieser Erscheinungen hängt sicher eng mit dem Aufbau der Nebel zusammen. Man denkt zunächst an eine Art Schichtung der Elemente im Nebel; größere Wahrscheinlichkeit spricht aber wohl dafür, daß lediglich die physikalischen Bedingungen für die Anregung der einzelnen Linien das entscheidende Moment sind. Hierauf werden wir später noch ausführlich einzugehen haben.

Bei der physischen Zusammengehörigkeit von Nebel und Zentralstern wird natürlich das *Sternspektrum* für die Beurteilung der Natur des Nebels von wesentlicher Bedeutung sein. Die Spektren der Zentralsterne sind besonders von WRIGHT sorgfältig untersucht worden. Sie erwiesen sich bei der Hälfte der Nebel als rein kontinuierlich ohne erkennbare Andeutung heller oder dunkler Linien; bei der anderen Hälfte dagegen zeigten die Sternspektren breite helle Banden, die anscheinend mit denen der WOLF-RAYET-Sterne identisch sind.

Der Typus der WOLF-RAYET-Sterne wurde 1867 von den beiden Astronomen, deren Namen er trägt, entdeckt. Er umfaßt nur wenige, in der Milchstraße liegende Sterne, deren Spektren durch das Auftreten heller Banden auf schwachem kontinuierlichem Grunde charakterisiert sind. Die meisten dieser Banden sind heute identifiziert, sie gehören hauptsächlich dem Wasserstoff, dem neutralen und ionisierten Helium und Kohlenstoff, dem ionisierten Stickstoff und den höheren Anregungszuständen von Sauerstoff und Silizium an<sup>1</sup>. Im Entwicklungsschema lassen sich die WOLF-RAYET-Sterne als Seitenzweig der O-Sterne betrachten. Man schließt dies aus Übergangsfällen, die neben den WOLF-RAYET-Banden auch die charakteristischen Absorptionen des O-Typus zeigen. Die Anregungsbedingungen scheinen in beiden Klassen wesentlich dieselben zu sein. Durch die Verwandtschaft mit den O-Sternen

<sup>1</sup> Vgl. PLASKETT: Publ. of the Dominion Astrophys. Obs. Victoria 2, Nr. 16. 1924.

werden die WOLF-RAYET-Sterne als sehr heiße, massenreiche und absolut helle Sterne an die Spitze des RUSSEL-Diagramms gestellt.

Die spektrale Verwandtschaft der WOLF-RAYET-Sterne und der Zentralsterne der planetarischen Nebel scheint somit eine Möglichkeit zu bieten, die Zentralsterne und damit die planetarischen Nebel ebenfalls an dieser Stelle in das Entwicklungsdiagramm einzuordnen. Wir lassen dies Problem aber zunächst offen, um es später im Zusammenhang mit anderen Fragen zu erörtern.

In einzelnen Fällen sind in den Spektren der Zentralsterne auch Absorptionslinien beobachtet worden. Ein lehrreiches Beispiel ist der

Zentralstern NGC 2392		29 Canis majoris		Ursprung
Linie	Intensität	Linie	Intensität	
(3933)	—	3933,8	2	Ca II
(3964)	—	—	—	He I
(3970)	—	3970,2	25	He
4026	20	4026,4	20	He I + He II
(4083)	5 ±	—	—	—
(4089)	5 ±	4089,2	6	Si IV
4097,4	20	4096,9	18	N III
4101,9	30	4101,8	25	H $\delta$
(4113)	5 ±	4116,2	3	Si IV
(4120)	5 ±	4120,5	2	He I
(4124)	5 ±	—	—	—
4143,3	8	4144,0	3	He I
—	—	4186,2	1	—
4200,5	10	4200,7	5	He I N II
4340,6	25	4340,7	25	H $\gamma$
—	—	4367,3	2	O II
4387,4	8	4387,8	3	He I
4471,3	25	4471,8	15	He I
(4480,2)	8	4481,4	1	Mg II
—	—	4514,5	5	N II
4542,4	10	4542,4	5	He II
—	—	4712,8	4	He I
4859 ±	15 ±	4861,5	15	H $\beta$

Nebel NGC 2392, dessen Zentralstern neben den WOLF-RAYET-Emissionen die gewöhnlichen Absorptionslinien des O-Typus zeigt, also einen der vorhin erwähnten  $\ddot{U}$ bergangsflle vom WOLF-RAYET- zum O-Typ darstellt. Der obenstehende Vergleich mit dem O-Stern 29 Canis majoris diene zur Beurteilung der Verhältnisse (eingeklammerte Linien sind nur vermutet).

Die  $\ddot{U}$ bereinstimmung der beiden Spektren im allgemeinen geht aus diesen Koinzidenzen klar hervor; ob etwa in den Intensitätsverhältnissen bestimmter Linien Unterschiede bestehen, läßt sich aus den mitgeteilten Zahlen nicht entnehmen. An hellen Banden sind beiden Spektren gemeinsam 4634 N II und 4686 He II.

Ähnliche, wenn auch weniger ausgeprägte Fälle sind nach WRIGHT

die Zentralsterne von IC 418, NGC 1535, 6210, 6826 und BD + 30, 3639, nach HUBBLE auch die von NGC 1514 und 7635.

Das kontinuierliche Spektrum der Zentralsterne, das übrigens auch beim Auftreten von Emissionen fast stets vorhanden ist, zeichnet sich durch ungewöhnlich starke Intensität im Violett und Ultraviolett aus. Man kann es bis etwa  $\lambda$  3300 verfolgen, und an dieser Stelle ist das Energiemaximum noch nicht erreicht.

Wie aus dem vorangehenden ersichtlich, ist das Spektrum des Zentralsternes von dem der Nebelhülle durchaus verschieden. Linienkoinzidenzen bestehen, abgesehen von den, beiden Spektren gemeinsamen H und He II-Linien (PICKERING-Serie), vielleicht noch in folgenden Fällen:

Nebel	Stern	Nebel	Stern
$\lambda$ 3342	$\lambda$ 3342 $\pm$ O III	$\lambda$ 4416	$\lambda$ 4416 O II
3426	3429 $\pm$ N IV (?)	4571,7	4570 ?
3445	3449 $\pm$ O IV (?)	4634,3	4634 N III
4068,8	4070 ?	4641,1	4641 N III
4267,2	4266,9 C II	4649,4	4651 O II

Zuweilen scheinen die hellen Banden des Zentralsternes an der violetten Seite von breiten dunklen Linien begleitet zu sein, deren Abstand von der Mitte des Emissionsbandes 4 bis 6 Angström beträgt. Einer dieser Fälle ist BD + 30, 3639. Anscheinend besteht dabei keine Beziehung zwischen der Distanz des hellen vom dunklen Bande und der Wellenlänge.

**2. Die Spektren der diffusen Nebel.** Die Spektren der diffusen Nebel sind im äußeren Charakter weniger einheitlich als die der planetarischen. Wie schon erwähnt wurde, haben wir zwei Gruppen zu unterscheiden: Die kontinuierlichen und die Emissionsspektren. Die bisher untersuchten Objekte verteilen sich ungefähr gleichmäßig auf die beiden Gruppen, die, wie früher dargelegt, auch durch ihre räumliche Verteilung gegeneinander abgegrenzt sind.

Um mit den Emissionsspektren zu beginnen, so sind diese mit den Spektren der planetarischen Nebel eng verwandt. Die Tabelle auf S. 20ff. enthält unter NGC 1976 das Spektrum des Orionnebels; man erkennt leicht, daß der allgemeine Typ wesentlich derselbe ist. Dies bleibt auch bestehen, wenn man den Vergleich auf mehrere Spektren ausdehnt, nur zeigt sich dann ein grundsätzlicher Unterschied im Intensitätsverhältnis der Hauptnebellinien zur BALMER-Serie. Während die Reihenfolge bei den planetarischen Nebeln bis auf wenige Ausnahmen  $N_1, N_2, H\beta$  ist, tritt bei den diffusen Nebeln der Wasserstoff weit stärker hervor. Nach CAMPBELL und MOORE haben wir z. B. folgende relativen Intensitäten:

NGC	$N_1$	$N_2$	$H\beta$
1976	10	3	5
3372	10	3	5
6514	3	1	10
6523	3	1	10
6618	10	3	5

Von den beiden Hauptnebellinien bleibt aber wohlgermerkt  $N_1$  stets die intensivere. HUBBLES Resultate, die im folgenden Täfelchen zusammengestellt sind, bestätigen im wesentlichen die obigen Daten.

Wellenlänge	Spektrum	NGC 281	IC 59-63	NGC 1491	NGC 1499	NGC 1624	IC 405	NGC 1952	IC 423	NGC 1976	IC 434	NGC 2024	NGC 2175	NGC 2237	NGC 2359	NGC 5128	NGC 6357	NGC 6514	NGC 6523	NGC 6611	NGC 6618	NGC 6888	NGC 7635
3727	O II							1			2	2						2	2			2	4
3889	H $\zeta$																						
3970	H $\epsilon$				I															I			
4102	H $\delta$	I		I			O				I	2				I		I	I			I	I
4340	H $\gamma$	I		2		I	2	2	2		4	3	3	I		2		2	3	2	3	I	2
4363	O III								I														
4686	He II				I				I		2	2				I			I			O	
4861	H $\beta$			2	2		2	2	2		5	3	3	I		2		3	4	3	3	2	5
4959	$N_2$		3	2			5	2						2					I	I	2	2	
5007	$N_1$							2	2	siehe Tabelle S. 20ff.	I	I	I					I	2	I	4		

Ein Punkt bedeutet, daß die Linien vorhanden sind, aber keine Intensitätsbestimmung vorliegt. Die Intensitätswerte beruhen in dieser Tabelle auf einer 5 stufigen Schatzungsskala.

Unter den 33 Nebeln der kontinuierlichen Gruppe finden wir 26 mit rein kontinuierlichem Spektrum ohne helle oder dunkle Linien. Vier zeigen ein typisches Absorptionsspektrum, die übrigen drei außerdem auch helle Linien. Die Absorptionsspektren scheinen im wesentlichen identisch zu sein mit den Spektren der in den Nebel eingebetteten Sterne. Beispiele hierfür sind die Nebel in den Plejaden und die in der Umgebung von  $\rho$  Ophiuchi<sup>1</sup>. Das gleiche gilt für die wenigen Fälle, wo sich dem kontinuierlichen Spektrum helle Linien überlagern, wie etwa bei NGC 2261<sup>2</sup>. Die Linien, die im Spektrum dieses Nebels auftreten, haben mit den normalen Nebelemissionen nichts zu tun, sondern sind das getreue Abbild der Linien im Spektrum des Veränderlichen R Monocerotis, der in den Nebel eingeschlossen ist.

Diese nahe Übereinstimmung zwischen Stern- und Nebelspektrum, die zuerst von SLIPHER (1912) an den Plejadennebeln beobachtet wurde, gibt einen wertvollen Hinweis bezüglich der Natur des Leuchtens der galaktischen Nebel. Darüber im nächsten Abschnitt.

**3. Das Leuchten der galaktischen Nebel.** In der älteren Periode der Nebelspektroskopie neigte man allgemein zu der Auffassung, daß das Leuchten der Nebel als Temperaturstrahlung zu betrachten sei. Als man dann die Identität einiger Nebelspektren mit den Spektren der helleren in den Nebel eingebetteten Sterne erkannte, begann sich der Gedanke durchzusetzen, daß wenigstens in diesen und ähnlichen Fällen das Licht des Nebels nur reflektiertes Sternenlicht sei. Aber dabei blieb es nicht.

<sup>1</sup> LOWELL Obs. Bulletin Nr. 55. 1912; Nr. 75. 1916.

<sup>2</sup> Ebenda Nr. 81. 1918.

Die früher besprochene Erscheinung, daß die diffusen Nebel häufig nur Teile viel ausgedehnterer nichtleuchtender Wolken sind, führte dazu, jene Anschauung zu verallgemeinern und auf alle diffusen Nebel auszuweiten. Allerdings kommen wir dann nicht mehr mit reiner Reflexion des Sternenlichtes aus, vielmehr muß wenigstens in den Fällen, wo der Nebel ein Spektrum emittiert, das einem Sternspektrum durchaus unähnlich ist, an eine Art Luminiszenzstrahlung gedacht werden, die durch das Sternenlicht angeregt wird. Da ferner die Spektren der planetarischen Nebel mit denen der diffusen vom Emissionstyp so nahe übereinstimmen, wird man folgerichtig eine ähnliche Ursache auch für die Strahlung der planetarischen Nebel annehmen und somit allgemein das Leuchten der Milchstraßennebel nicht auf Temperaturstrahlung, sondern auf Reflexion von Fixsternlicht oder Luminiszenz zurückführen.

Um diese zunächst nur qualitative Aussage weiter zu prüfen, müssen wir vor allem den Nachweis liefern, daß sich geeignete Sterne angeben lassen, die man als Leuchterreger für die Nebel betrachten darf.

Bei den planetarischen Nebeln liegen die Dinge verhältnismäßig einfach, da sich die Zentralsterne mit ihrer außerordentlich intensiven Strahlung im Bereich der kurzen Wellenlängen von selbst als Anreger darbieten. Schwieriger ist die Aufgabe bei den diffusen Nebeln. Indessen hat HUBBLE auf Grund einer eingehenden Untersuchung gezeigt, daß auch hier die Tatsachen mit der Theorie im Einklang stehen. Von sehr wenigen Ausnahmen abgesehen, lassen sich stets in den Nebeln selbst oder in ihrer näheren Umgebung Sterne nachweisen, denen man zwanglos die Rolle des Leuchterregers zuweisen kann. In vier oder fünf Fällen, wo geeignete Sterne zu fehlen scheinen, bietet sich die Möglichkeit, daß sie trotzdem vorhanden sind, aber durch absorbierende kosmische Wolken abgeblendet werden.

Die Sterne, die als Anreger des Nebellichtes in Frage kommen, sind natürlich in erster Linie unter den heißen, durch hohe Strahlungsenergie im Violett gekennzeichneten Typen an der Spitze des RUSSEL-Diagramms zu suchen. Tatsächlich gehören sie mit wenigen Ausnahmen den Spektralklassen O und B an. Von wesentlicher Bedeutung ist dabei eine Gesetzmäßigkeit in der Zuordnung des Nebelspektrums zum Spektrum des anregenden Sternes. Gehört der Stern der Spektralklasse  $B_0$  oder noch heißeren Typen an (Spektrum O), so hat der Nebel ein Emissionsspektrum; ist der Stern vom Typus  $B_1$  oder kühler, so zeigt der Nebel ein kontinuierliches Spektrum, dessen Linien, wenn solche vorhanden sind, denen des Sternspektrums gleichen. Diese Regel gilt so allgemein, daß man das Spektrum des Nebels fast mit Sicherheit aus dem Spektraltyp des anregenden Sternes voraussagen kann. Eine derartige Abhängigkeit spricht natürlich sehr zugunsten der Auffassung, daß die Energiequelle für das Leuchten der Nebel nicht in den Nebeln selbst, sondern in den mit ihnen verbundenen Sternen zu suchen sei.



Nehmen wir auch die planetarischen Nebel hinzu, so läßt sich also nach den Spektren (Temperaturen) der anregenden Sterne geordnet, folgende Reihe aufstellen:

Nebel	Anregung durch:
Planetarische (Emissionsspektren mit kontinuierlichem Grund)	{ WOLF-RAYET-Sterne und Übergangstypen W-R zu Oe 5
Diffuse mit reinen Emissionssp.	Typen Oe 5 und Bo
Diffuse mit kontinuierl. Spektrum	Typen B 1 und später

Oe 5 ist nach der HARVARD-Klassifikation der Übergangstyp von Klasse O zu Klasse B. Unter den späteren Typen, die als Anreger für die Nebel mit kontinuierlichen Spektren auftreten, sind im allgemeinen Sterne zwischen B 1 und A 2 zu verstehen; nur in wenigen Fällen scheinen auch F, G und selbst K-Sterne in Betracht zu kommen.

Somit ist erwiesen: Die für die Anregung der Nebelstrahlung von der Theorie verlangten Sterne sind, von verschwindenden Ausnahmen abgesehen, nicht nur vorhanden, sondern es besteht auch eine enge Beziehung zwischen Sternen und Nebeln, nach der die Art des Nebelspektrums wesentlich durch der Spektraltyp des anregenden Sternes bedingt ist.

Es bietet sich nun noch eine quantitative Prüfungsmöglichkeit der Theorie, indem wir untersuchen, ob die Lichtverteilung in den Nebeln mit der theoretisch verlangten übereinstimmt. Wenn nämlich der Nebel kein Eigenlicht besitzt, sondern durch einen Stern erleuchtet wird, so muß seine Flächenhelligkeit von der Helligkeit des Sternes abhängen und sich mit wachsender Entfernung von diesem vermindern. Der scheinbare Durchmesser des Nebels auf der photographischen Platte sollte also (für ein bestimmtes Fernrohr und eine bestimmte Plattensorte) eine Funktion zweier Faktoren sein, der Sternhelligkeit und der Belichtungszeit. Denn einmal wird ein um so größerer Bereich der dunklen kosmischen Wolke, die das Substrat des Nebels darstellen soll, erleuchtet werden, je heller der Stern ist, und ferner bilden sich mit zunehmender Belichtungsdauer immer schwächere Teile des Nebels auf der Platte ab.

Voraussetzung sei, daß die Intensität des Sternlichtes, welches den Nebel erleuchtet, mit dem Quadrat der Entfernung vom Stern abnimmt (das Sternlicht soll also auf dem Wege zu einem Nebelteilchen keine Absorption erleiden), und daß ferner jedes Nebelteilchen alles aufgefangene Sternlicht reemittiert oder reflektiert. Endlich möge die Verbindungslinie zwischen dem Stern und dem jeweils betrachteten Teil des Nebels senkrecht auf dem Visionsradius stehen. Alsdann läßt sich, wie HUBBLE gezeigt hat, die von der Theorie gestellte Bedingung auf die einfache Form bringen:

$$a^2 = E \times I \times \text{const},$$

wo  $a$  den scheinbaren Halbmesser des Nebels,  $E$  die Belichtungszeit und  $I$  die scheinbare Leuchtkraft des Sternes bedeutet. Wir reduzieren nun die Flächen aller Nebel auf ein und dieselbe Belichtungszeit von 60 Minuten. Die entsprechenden Halbmesser seien  $a_1$ , so daß

$$\frac{a_1^2}{60} = I \times \text{const} \quad \text{oder} \quad \frac{a_1^2}{I} = \text{const.}$$

Führen wir noch an Stelle der Leuchtkraft  $I$  des Sternes seine Größenklasse  $m = -2,5 \log I$  ein, so lautet die Bezeichnung in logarithmischer Schreibweise:

$$m + 5 \log a_1 = \text{const} = 11,61.$$

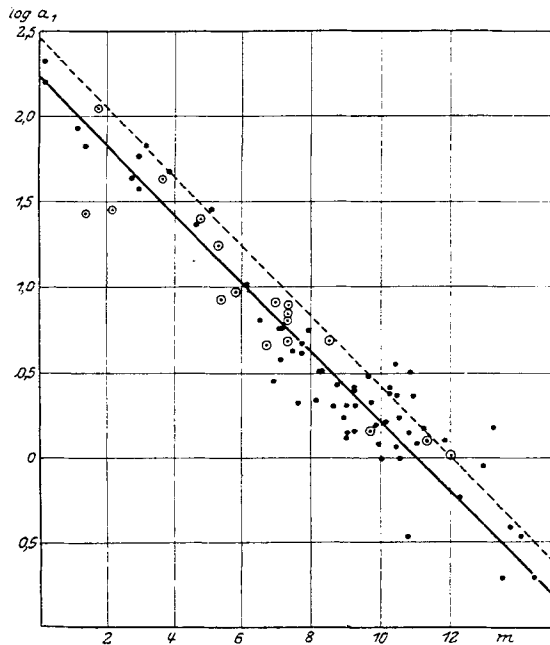


Abb. 7. Die Beziehung zwischen den photographischen Sternhelligkeiten und den Logarithmen der scheinbaren Nebelhalbmesser. Die starke Linie entspricht der beobachteten Verteilung  $m + 4,90 \log a_1 = 11,02$ , die gestrichelte Kurve gibt die von der Theorie verlangte obere Grenze der  $a_1$ -Werte.

(Nach Ap. J. 56. 1922.)

Der Wert der Konstanten wurde theoretisch berechnet, nachdem für das benutzte Instrument und Plattenmaterial die schwächste Flächenhelligkeit, die bei gegebener Belichtungszeit eine gerade noch merkbare Schwärzung hervorruft, experimentell bestimmt worden war<sup>1</sup>.

Die Logarithmen der Werte  $a_1$  als Ordinaten, die scheinbaren Hellig-

<sup>1</sup> Eine ausführliche Ableitung gibt E. VON DER PAHLEN in MÜLLER-POULETT: Handbuch der Physik II. Aufl. 5. 403 ff.

keiten der zugehörigen Sterne als Abszissen aufgetragen, müssen also eine gerade Linie von bestimmter Neigung gegen die Abszissenachse ergeben. HUBBLE hat die erforderlichen Daten für rund 80 Nebel bestimmt und findet, daß sie in guter Übereinstimmung mit der Theorie durch die Gerade  $m + 4,9 \log a_i = 11,0$  dargestellt werden können (Abb. 7). Diese liegt etwas unterhalb der theoretischen Geraden, d. h. die beobachteten Werte  $a_i$  sind im Vergleich zu den theoretischen zu klein. Offenbar sind die beiden Voraussetzungen, daß das Sternenlicht auf dem Wege zum Rande des Nebels keine Absorption erleide, und daß die Verbindungslinie Stern-Nebelrand senkrecht auf der Gesichtslinie stehe, in Wirklichkeit nicht immer erfüllt. Für etwa 10 Nebel liegen die  $a_i$ -Werte oberhalb der theoretischen Geraden, ihre Flächenhelligkeit würde also größer sein, als die Theorie gestattet. Diese Unstimmigkeit dürfte jedoch einfach darauf zurückzuführen sein, daß dem anregenden Stern absorbierende Teile des Nebels vorgelagert sind, die seine Helligkeit für den irdischen Beobachter abschwächen. In der Tat würde eine verhältnismäßige geringe Vergrößerung der Sternhelligkeiten in den meisten Fällen die Abweichung von der Theorie beseitigen.

Die quantitative Bestätigung der Theorie dürfte jedenfalls erbracht sein. Wir wollen das Ergebnis wie folgt formulieren: Vergleicht man die photographische Flächenhelligkeit des Nebels mit der photographischen Helligkeit des anregenden Sternes, so erweist sich die Strahlungsintensität an jeder Stelle des Nebels als äquivalent der Intensität des dort auftreffenden Sternenlichtes, wobei als äquivalent die Intensitäten bezeichnet werden, die unter gleichen Bedingungen auf der photographischen Platte die gleiche Schwärzung hervorrufen.

In der obigen Betrachtung wurden die Nebel mit kontinuierlichem und die mit Emissionsspektrum nicht getrennt; die abgeleitete Beziehung gilt also mit derselben Annäherung für beide Gruppen, obwohl ziemlich sicher zwei verschiedene physikalische Prozesse in Betracht kommen, Reflexion oder Streuung bei den kontinuierlichen, Luminiszenz bei den Emissionsspektren.

Dagegen stimmen bei den planetarischen Nebeln die Beobachtungen nicht mit der Theorie überein. Die Nebel sind, mit den Zentralsternen verglichen, durchschnittlich um 4—5 Größenklassen zu hell, d. h. das von ihnen emittierte Licht entspricht in extremen Fällen nahezu dem 10fachen des aufgefangenen Sternlichtes, wenn man dessen Betrag gemäß der scheinbaren Helligkeit der Zentralsterne ansetzt. Trotzdem ist nicht daran zu zweifeln, daß die Theorie auch hier gilt. Im Hinblick auf die besondere Intensitätsverteilung im Spektrum der Zentralsterne, wo das Energiemaximum unterhalb  $\lambda$  3300 liegt, also in photographisch unerreichbaren Gebieten, wird man damit rechnen müssen, daß bei der photographischen Bestimmung der Sternhelligkeit ein großer Teil der Strahlung nicht erfaßt wird. Die Abweichung von der Theorie ist dann

nur scheinbar, der Nebel ist nicht zu hell, sondern der Stern erscheint zu schwach.

Bis hierhin führt uns die astronomische Betrachtungsweise. Um den Mechanismus der Absorption und nachfolgenden Reemission der stellaren Energiestrahlung durch den Nebel zu übersehen, müssen wir zu physikalischen Methoden greifen. Die Quantentheorie bietet zwei Möglichkeiten: 1. Anregung der Atome durch Linienabsorption und nachfolgende Reemission, 2. photoelektrische Ionisation der Atome und nachfolgende Lichtemission bei der Wiedervereinigung. ZANSTRA<sup>1</sup> hat zunächst für ein vereinfachtes Problem gezeigt, daß sich die Beobachtungsdaten durch die Annahme einer photoelektrischen Ionisation der Nebelatome befriedigend darstellen lassen. Er beschränkt sich auf die diffusen Nebel mit Emissionsspektren und betrachtet den idealen Fall, daß der Nebel nur aus Wasserstoff besteht; der anregende Stern verhalte sich wie ein schwarzer Strahler einer bestimmten Temperatur. Durch die Absorption des gesamten Spektralgebietes jenseits der kurzwelligen Grenze der LYMAN-Serie ( $\lambda < 911,5 \text{ \AA}$ ) werden die neutralen Wasserstoffatome photoelektrisch ionisiert. Bei der Wiedervereinigung der freien Elektronen mit dem Atom werden dann die kontinuierlichen Spektren an der Grenze der LYMAN-Serie, der BALMER-Serie usw. emittiert, beim Herabfallen des Elektrons von den höheren zu den tieferen Energiestufen die Linien der verschiedenen Serien. Von diesen sind photographisch erreichbar die BALMER-Serie und das kontinuierliche Spektrum an ihrer Grenze. Beide werden in den Spektren der Nebel beobachtet, das kontinuierliche bei diffusen Nebeln allerdings nur sehr selten, bei den planetarischen jedoch regelmäßig. Damit dieses Spektrum erscheint, muß ein freies Elektron bei seiner Rückkehr in das Atom auf die zweite Energiestufe fallen. Nach theoretischen Überlegungen von KRAMERS hängt nun die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Elektron bei der Wiedervereinigung in einer Bahn mit der Quantenzahl  $n$  gebunden wird, von der Geschwindigkeit des freien Elektrons ab. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Elektron in einer Bahn mit kleinem  $n$  gebunden wird, nimmt erhebliche Werte erst an für relativ große Geschwindigkeiten des freien Elektrons, nämlich dann, wenn seine kinetische Energie vergleichbar ist mit der Bindungsenergie in der betreffenden Quantenbahn. Große Geschwindigkeiten der photoelektrisch ausgelösten Elektronen haben wir nun aber gerade bei den planetarischen Nebeln zu erwarten, deren Zentralsterne die höchste Temperatur aufweisen und dementsprechend die größte Intensität in den extrem ultravioletten Spektralgebieten besitzen.

Nach der Ionisationstheorie hängt also die Intensität des Nebelspektrums von der des absorbierten Ultraviolettpektrums ab. Letzteres läßt sich aber nicht beobachten; wir können lediglich, wie HUBBLE

---

<sup>1</sup> Astrophys. Journ. 65, 50. 1927.

es getan hat, das Intensitätsverhältnis des Nebellichtes zum photographisch wirksamen Sternenlicht ermitteln. Die Beobachtungen liefern dafür einen bestimmten Wert, und wenn ZANSTRAS Theorie gilt, sollte sich für das Intensitätsverhältnis der absorbierten Ultraviolettstrahlung zur photographischen Sternhelligkeit wenigstens angenähert derselbe Wert ergeben. In der Tat läßt sich nachweisen, daß größenordnungsmäßig

$$\frac{N'ph}{Nph} \sim \frac{Nul}{Nph},$$

wo  $N'ph$  die Zahl der im photographisch wirksamen Gebiet pro Sekunde auf die Platte auftreffenden Quanten der Nebelstrahlung,  $Nph$  die entsprechende Zahl in der photographisch wirksamen Strahlung des anregenden Sternes und  $Nul$  die Anzahl der aus der Ultraviolettstrahlung des Sternes im Nebel absorbierten Quanten ist. Durch Auswertung der Integrale  $Nul$  und  $Nph$  für verschiedene Sterntemperaturen hat nun ZANSTRA das entsprechende Verhältnis  $L = \frac{N'ph}{Nph}$  berechnet und erhält die folgenden Werte:

Temperaturen in Grad	$L$	$L$ in Größen- klassen
15 000	0,0075	5,31
20 000	0,066	2,95
25 000	0,271	1,42
30 000	0,72	0,36
35 000	1,41	-0,37
40 000	2,50	-0,99
50 000	5,4	-1,83
70 000	15,3	-2,96
100 000	38	-3,95
150 000	101	-5,01
200 000	185	-5,68

Nach den Beobachtungen ist dieses Verhältnis für diffuse Nebel nahezu gleich eins, der Nebel strahlt das gesamte von ihm aufgefangene Sternenlicht wieder aus. Dem Werte  $L = 1$  entspricht in der obigen Tabelle eine Temperatur des anregenden Sternes von rund 33 000°. Bei den diffusen Nebeln mit Emissionsspektrum handelt es sich um O- und B-Sterne. Bestimmt man aus dem HUBBLESchen Material die Werte  $L$  für diese beiden Klassen getrennt, so kommt man auf Temperaturen von 34 000° für O und 28 000° für B, was mit anderweitig gefundenen Werten gut übereinstimmt.

Für die Zentralsterne der planetarischen Nebel, wo wir  $L$ -Werte bis zu — 5 Größenklassen finden, liefert die Tabelle allerdings unwahrscheinlich hohe Temperaturen. Indessen sind die Zahlen hier kaum zu gebrauchen, da in den planetarischen Nebeln nicht wie in den diffusen die BALMER-Serie die Hauptrolle spielt, sondern die „Nebuliumlinien“  $N_1, N_2$ .

Für die diffusen Nebel hält jedenfalls die ZANSTRASche Auffassung der quantitativen Prüfung stand und gewinnt damit sehr an Wahrscheinlichkeit. Im Folgenden werden wir sehen, wie sich auf Grund der von BOWEN gegebenen Identifizierung der meisten bisher unbekanntenen Nebellinien mit gewissen Linien in den Spektren des ionisierten Sauerstoffs und Stickstoffs diese Vorstellungen auch auf die planetarischen Nebel ausdehnen lassen. Zum besseren Verständnis des Sachverhaltes wollen wir zunächst aber einige Bemerkungen über die Struktur der genannten Spektren einschieben.

### C. Die Struktur der Spektren N II, O II und O III.

In der Spektroskopie ist es üblich, das vom neutralen Atom eines Elementes emittierte Bogenspektrum durch eine hinter das chemische Symbol gesetzte I, das vom einfach ionisierten Atom emittierte erste Funkenspektrum durch II, das vom zweifach ionisierten Atom emittierte zweite Funkenspektrum durch III usw. zu bezeichnen. In dieser Bezeichnungsweise sind die Spektren, deren Linien für die Identifikation von Nebellinien in Frage kommen,

H I, He I, He II, C II, N II, N III, N IV, O II, O III, O IV.

Von diesen Spektren gehören alle mit Ausnahme von N II, O II und O III zu den Spektren mit relativ einfacher Struktur. So dürfen wir die Struktur der Spektren H I, He I und He II sicher als bekannt voraussetzen. Die Spektren C II, N III und O IV sind den Bogenspektren der Erdmetalle ähnlich, sie haben also einfache Dublettstruktur mit tiefliegenden  $2^2P$ -Termen<sup>1</sup>. Dagegen ist die Struktur der Spektren N II, O II und O III wesentlich komplizierter. Wir müssen, da wir die Kenntnis derselben wenigstens bei den astronomischen Lesern nicht voraussetzen können, ausführlicher auf diese Spektren eingehen.

1. Die Spektren N II und O III. Über die zu erwartende Struktur der Spektren N II und O III lassen sich auf Grund der HUNDSchen Theorie<sup>2</sup> der Atomspektren Voraussagungen machen, die, wie wir sehen werden, von der Erfahrung weitgehend bestätigt werden. Die Spektren N II und O III werden von den  $N^{+}$ - und  $O^{++}$ -Ionen emittiert. Diese beiden Ionen haben dieselbe Zahl von Elektronen, nämlich 6 und sind dem neutralen C-Atom ähnlich. Infolgedessen haben wir für das N II- und O III-Spektrum dieselbe Struktur zu erwarten wie für das Bogenspektrum der Kohle, das C I-Spektrum. Wir können also bei den allgemeinen Betrachtungen über die Struktur der Spektren N II und

<sup>1</sup> Niveauschemata der Spektren C II und N III siehe bei GROTRIAN, W.: Graphische Darstellung der Spektren von Atomen u. Ionen. Bd. II, Fig. 81 und Fig. 82. Berlin: Julius Springer 1928.

<sup>2</sup> HUND, F.: Linienspektren und periodisches System. Berlin: Julius Springer 1927. Siehe insbesondere S. 140 u. folg., sowie S. 195 u. folg.

O III beide Spektren gemeinsam behandeln und wollen auch das C I-Spektrum, obwohl seine Linien in den Nebelspektren nicht auftreten, in den Bereich unserer Betrachtungen mit einbeziehen aus Gründen, die später ersichtlich sein werden.

Die Bindung jedes Elektrons an den Kern des Atomes charakterisieren wir durch zwei Quantenzahlen, 1. die Hauptquantenzahl  $n$ , die die Werte  $n = 1, 2, 3 \dots$  annehmen kann und identisch ist mit der Quantenzahl, die in der einfachen BOHRschen Theorie des H-Atomes die Energie bestimmt, und 2. die Nebenquantenzahl  $l$ , der die Werte  $l = 0, 1, 2, 3 \dots$  zugeordnet werden mit der Nebenbedingung  $l \leq n - 1$ . Im Sinne des BOHRschen Atommodelles ist  $l$  die Quantenzahl, die den Drehimpuls des Elektrons in seiner Bahn mißt.

In der Spektroskopie ist es üblich, die Art der Bindung eines Elektrons durch ein Symbol auszudrücken, das der Angabe der beiden Quantenzahlen äquivalent ist. Dabei wird der Wert der Hauptquantenzahl direkt als Zahl angegeben, der Wert der Nebenquantenzahl aber durch einen kleinen lateinischen Buchstaben. Die den einzelnen Werten von  $l$  entsprechenden Buchstaben sind folgende

$$\begin{array}{cccccccc}
 l = & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & \dots \\
 & s & p & d & f & g & h & \dots
 \end{array}$$

Das Symbol  $1s$  bedeutet also, daß das betreffende Elektron in einem Zustand mit  $n=1$  und  $l=0$  an den Kern gebunden ist. Sind wie in den meisten Fällen mehrere Elektronen an den Kern gebunden, so werden die den einzelnen Elektronen entsprechenden Symbole hintereinander geschrieben, also z. B.  $1s\ 2p\ 4p$ . Sind mehrere Elektronen mit gleichen Werten von  $n$  und  $l$  vorhanden, die wir nach PAULI äquivalente Elektronen nennen, so wird die Zahl dieser Elektronen durch einen Index rechts oben angedeutet, also z. B.  $1s^2$  für zwei  $1s$ -Elektronen,  $2p^3$  für drei  $2p$ -Elektronen. Das Symbol  $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$  bedeutet dann, daß zwei  $1s$ -, zwei  $2s$ - und sechs  $2p$ -Elektronen in dem betreffenden Atom oder Ion gebunden sind. Im allgemeinen ist es insbesondere bei Atomen mit vielen Elektronen nicht nötig, die Bindung sämtlicher Elektronen anzugeben, weil es für viele Elektronen meist ohne weiteres klar ist, in welchen Zuständen sie gebunden sind, und weil sich auch diese Art der Bindung bei allen den Zuständen, die für die Entstehung der betreffenden Spektren von Bedeutung sind, nicht ändert. Gewöhnlich wird also das Symbol nur für die Elektronen angegeben, die außerhalb der nächst vorhergehenden edelgasähnlichen Schale angelagert sind. Wir wollen das gleich am Beispiel der hier zu behandelnden C-Atome und  $N^+$ - und  $O^{++}$ -Ionen erläutern. Von den 6 Elektronen dieser Teilchen sind, wenn wir zunächst den Normalzustand, d. h. den Zustand kleinst möglicher Energie betrachten, zwei, die sogenannten  $K$ -Elektronen, in  $1s$ -Zuständen, die übrigen 4, die sogenannten  $L$ -Elektronen in Zuständen

mit  $n=2$  gebunden, und zwar zwei von diesen wieder in  $s$ - und zwei in  $p$ -Zuständen. Das die Bindung dieser sechs Elektronen charakterisierende Symbol lautet also

$$1s^2 2s^2 2p^2.$$

Da für alle in den betreffenden Spektren vorkommenden Zustände die beiden  $K$ -Elektronen ihre Bindung nicht ändern, so können wir auf deren Angabe verzichten und das Symbol reduzieren auf

$$2s^2 2p^2.$$

Die für die Entstehung der Spektren wichtigen Zustände kommen nun dadurch zustande, das eines oder mehrere dieser vier Elektronen in anderen Zuständen gebunden sind. Die wichtigsten von diesen sind diejenigen, bei denen der Zustand der beiden  $2s$ - und eines der beiden  $2p$ -Elektronen erhalten bleibt und nur der Zustand des letzten Elektrons, des sogenannten Leuchtelektrons, verändert wird. Die durch diese Variationen entstehenden Zustände können wir in Gruppen einteilen, je nach dem  $l$ -Wert des Leuchtelektrons. Wir fassen also alle Zustände zusammen für die bei variablem Wert der Hauptquantenzahl, die wir für diesen Fall mit  $m$  bezeichnen wollen,  $l$  entweder die Werte 0 oder 1 oder 2 usw. besitzt und kommen so zu Gruppen oder Folgen von Zuständen mit den Symbolen:

$$\begin{aligned} \text{für } l = 0 : 2s^2 2pms & \quad m = 3, 4, 5 \dots \\ \text{für } l = 1 : 2s^2 2pmp & \quad m = 2, 3, 4 \dots \\ \text{für } l = 2 : 2s^2 2pmd & \quad m = 3, 4, 5 \dots \\ \text{für } l = 3 : 2s^2 2pmf & \quad m = 4, 5, 6 \dots \end{aligned}$$

Die Festlegung des kleinsten Wertes von  $m$  folgt für die Zustände  $2s^2 2pms$ , die mit  $m=3$  beginnen, aus dem PAULISCHEN Prinzip, demzufolge die Maximalzahl äquivalenter Elektronen, die an ein Atom gebunden werden können,  $2(2l+1)$  ist. Diese Zahl, für  $l=0$  gleich 2, ist also mit den beiden  $1s$ - und  $2s$ -Elektronen für  $n=1$  und  $n=2$  schon erreicht, so daß nur noch Elektronen mit  $m \geq 3$  gebunden werden können. Für die übrigen Gruppen ( $l \geq 1$ ) folgt der kleinste Wert von  $m$  aus der schon erwähnten Bedingung  $l \leq n-1$ , die wir ja auch in der Form  $m \geq l+1$  schreiben können.

Durch die Angabe der Bindung der einzelnen Elektronen ist der Zustand des Atomes noch keineswegs eindeutig festgelegt. Im Sinne des BOHR'SCHEN Atommodelles sind, wie schon erwähnt, die  $l$  der einzelnen Elektronen die in Einheiten von  $\frac{h}{2\pi}$  gemessenen Werte der Umlaufimpulsmomente der Elektronen in ihrer Bahn. Sind mehrere Elektronen mit  $l \geq 1$  an den Kern gebunden, so können sich die Einzelimpulsmomente  $l$  vektoriell zu einer Resultierenden  $L = \Sigma l$  zusammensetzen, wobei aber nur solche Zusammensetzungen gestattet sind, für die auch  $L$  ganzzahlig ist. Die möglichen Werte von  $L$  sind also  $L=0, 1, 2, 3$



usw. Es ist zur Charakterisierung eines Atomzustandes erforderlich, auch den Wert von  $L$  anzugeben. Auch dies geschieht im spektroskopischen Symbol wieder durch Buchstaben und zwar durch große lateinische. Analog wie bei den  $l$  ordnen wir den  $L$ -Werten folgende Buchstaben zu:

$$\begin{array}{cccccccc} L = & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & \dots \\ & S & P & D & F & G & H & \dots \end{array}$$

Beschränken wir uns auf den bei den Spektren C I, O II; O III vorliegenden Fall, so kommen hier, wenn wir zunächst von abnormen Fällen absehen, nur solche Zustände vor, bei denen maximal zwei Elektronen in Bahnen mit  $l \cong 1$  gebunden sind. In diesem Falle sind, wenn wir die beiden Einzelwerte von  $l$  mit  $l_1$  und  $l_2$  bezeichnen, die möglichen Werte von  $L$  durch die Ungleichung bestimmt:

$$|l_1 - l_2| \leq L \leq l_1 + l_2.$$

Betrachten wir die einzelnen Gruppen, in die wir die Atomzustände entsprechend der verschiedenen Bindung des letzten Elektrons eingeteilt haben, so ist für die Gruppe  $2s^2 2p ms$   $l_1 = 1$ ,  $l_2 = 0$ . Es kann also  $L$  nur den Wert  $L = 1$  annehmen. Wir erhalten also nur Atomzustände, die durch das Symbol  $P$  gekennzeichnet sind und indem wir diesen Buchstaben in das bisherige Symbol mit einbeziehen, schreiben wir

$$2s^2 2p m s P.$$

Im zweiten Falle ist  $l_1 = l_2 = 1$  und wir erhalten, den Werten  $L = 0, 1, 2$  entsprechend, die Zustände

$$\begin{array}{l} 2s^2 2p m p S \\ 2s^2 2p m p P \\ 2s^2 2p m p D. \end{array}$$

Im dritten Falle ist  $l_1 = 1$ ,  $l_2 = 2$  und wir haben entsprechend  $L = 1, 2, 3$  die Zustände

$$\begin{array}{l} 2s^2 2p m d P \\ 2s^2 2p m d D \\ 2s^2 2p m d F. \end{array}$$

Aber auch durch die Angabe von  $L$  ist der Atomzustand noch nicht eindeutig bestimmt. Wir müssen noch berücksichtigen, daß jedes Elektron gemäß der Hypothese von GOUDSMIT und UHLENBECK ein Rotationsimpulsmoment  $s$  besitzt, dessen Betrag für jedes Elektron in Einheiten von  $\frac{\hbar}{2\pi}$  gemessen gleich  $\frac{1}{2}$  ist.

Diese Rotationsimpulsmomente  $s$  der einzelnen Elektronen setzen sich wieder zu Resultanten  $S = \sum s$  zusammen<sup>1</sup>, wobei aber nur Parallel-

<sup>1</sup> Es ist allgemein üblich, auch hier die Buchstaben  $s$  und  $S$  entsprechend dem englischen „spin“ zu verwenden, obwohl das leicht zu Verwechs-

oder Antiparallelstellung gestattet ist. Für die beiden  $\uparrow$ -s- und die beiden  $\downarrow$ -s-Elektronen ist die Richtung dieser Rotationsimpulsmomente nach dem PAULISCHEN Prinzip verschieden, so daß für diese vier Elektronen  $\sum s = 0$  ist. Einen Beitrag zu  $S = \sum s$  können also nur die beiden letzten Elektronen liefern und es ergeben sich infolgedessen für  $S$  die beiden Möglichkeiten

$$\begin{aligned} S_1 &= \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0 \\ S_2 &= \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1. \end{aligned}$$

Jeder der bisher betrachteten Zustände kann sowohl mit Rotationsimpulsmoment 0 wie auch mit 1 vorkommen. Durch diese Unterscheidung verdoppelt sich also nochmals die Zahl derselben. Im Symbol deuten wir das dadurch an, daß wir die Zahl  $2S + 1$  links oben an dem großen Buchstaben als Index anbringen. Diese Zahl  $2S + 1$  entspricht, wie wir sogleich sehen werden, der Multiplizität des betreffenden Atomzustandes, in unserem Falle ist  $2S_1 + 1 = 1$ , wir sprechen dann von einem Singulettzustande, weiterhin ist  $2S_2 + 1 = 3$ , wir sprechen dann von einem Triplettzustande und die Symbole nehmen, wenn wir uns als Beispiel auf die Zustände der Elektronenkonfiguration  $2s^2 2pms$  beschränken, die Form an

$$\begin{aligned} 2s^2 2pms \ ^1P \\ 2s^2 2pms \ ^3P. \end{aligned}$$

Die resultierenden Rotationsimpulsmomente  $S$  und die resultierenden Umlaufimpulsmomente  $L$  können sich schließlich nochmals zu einer resultierenden, dem Gesamtimpulsmoment des Atomes oder Ions zusammensetzen. Die diesem entsprechende Quantenzahl wird mit  $j$  bezeichnet und „innere Quantenzahl“ genannt. Ist  $S$  wie in dem bisher betrachteten Falle ganzzahlig, so darf auch  $j$  nur ganzzahlige Werte annehmen, ist dagegen  $S$  halbzahlig, ein Fall, der uns später beim O II-Spektrum begegnen wird, so darf auch  $j$  nur halbzahlige Werte annehmen. Die möglichen Werte von  $j$  sind in beiden Fällen bestimmt durch die Ungleichung

$$|L - S| \leq j \leq L + S.$$

Ist  $S$  wie im Falle des Singulettsystems gleich 0, so ist  $j = L$  und es findet keine weitere Aufspaltung der durch Elektronenkonfiguration und  $L$ -Wert bestimmter Zustände mehr statt. Alle Singulettzustände sind also einfach. Ist  $S$  wie im Falle des Triplettsystems gleich 1, so ist für  $L = 0$  der einzig mögliche Wert von  $j = 1$ . Auch die  $^3S$ -Zustände des Triplettsystems sind also einfach. Für  $L > 0$  ergeben sich stets die drei möglichen Werte  $j = L - 1, L, L + 1$ . Alle diese Triplett-

lungen mit den den Werten  $l=L=0$  zugeordneten Buchstaben  $s$  und  $S$  führen kann. Trotz dieses Mangels schließen wir uns der eingebürgerten Schreibweise an.

zustände, die wir bisher als einfach betrachtet haben, spalten also nochmals in drei Einzelzustände auf.

Im spektroskopischen Symbol wird der Wert von  $j$  durch einen Zahlenindex rechts unten am großen lateinischen Buchstaben angegeben. Die der Elektronenkonfiguration  $2s^2 2pms$  entsprechenden Zustände sind jetzt also endgültig in vollständigen Symbolen geschrieben

$$\begin{aligned} 2s^2 2pms \ ^1P_1 \\ 2s^2 2pms \ ^3P_0 \\ 2s^2 2pms \ ^3P_1 \\ 2s^2 2pms \ ^3P_2. \end{aligned}$$

Um für die nun folgende Zusammenstellung der zu erwartenden Zustände die Schreibweise abzukürzen, schreiben wir für Zustände derselben Elektronenkonfiguration das diese charakterisierende Symbol nur einmal und fassen auch die dreifachen Tripletzustände zusammen, indem wir alle drei Werte von  $j$  nebeneinander rechts unten angeben, also statt der drei letzten Zustände der obigen Zusammenstellung  $^3P_{012}$  schreiben.

Es sind also auf Grund der HUNDSchen Theorie folgende Zustände bei den Spektren C I, N II und O III zu erwarten:

$$\begin{aligned} 2s^2 2pms: \ ^1P_1 \ ^3P_{012} & \quad m = 3, 4, 5 \dots \\ 2s^2 2pmp: \ ^1S_0 \ ^1P_1 \ ^1D_2 \ ^3S_1 \ ^3P_{012} \ ^3D_{123} & \quad m = 2, 3, 4 \dots \\ 2s^2 2pmd: \ ^1P_1 \ ^1D_2 \ ^1F_3 \ ^3P_{012} \ ^3D_{123} \ ^3F_{234} & \quad m = 3, 4, 5 \dots \end{aligned}$$

Die Zahl der möglichen Zustände erfährt nun noch eine kleine Einschränkung durch eine aus dem PAULISchen Prinzip folgende Forderung. Bei der Elektronenkonfiguration  $2s^2 2pmp$  sind für  $m=2$  die beiden  $p$ -Elektronen äquivalent. Dann sind, wie PAULI gezeigt hat, worauf wir aber hier nicht näher eingehen können, nicht alle aus obiger Überlegung folgenden Zustände möglich, sondern es fällt die Hälfte aus. Es bleiben nur folgende

$$2s^2 2p^2: \ ^1S_0 \ ^1D_2 \ ^3P_{012}.$$

Die Zustände, deren Existenz wir bisher abgeleitet haben, wollen wir die normalen nennen. Sie sind dadurch gekennzeichnet, daß lediglich das Leuchtelektron gegenüber der im Normalzustande vorhandenen Konfiguration der Elektronen seinen Zustand ändert. Anomale Zustände wollen wir solche nennen, bei denen auch ein anderes Elektron seinen Zustand geändert hat. Von den vielen, die hier denkbar sind, wollen wir nur den Fall herausgreifen, der für die Deutung der Spektren eine Rolle spielt. Er entspricht der Elektronenkonfiguration  $2s2p^3$ . Fragen wir, welche Atomzustände aus dieser Elektronenkonfiguration entspringen, so können wir uns dieselben folgendermaßen ableiten. Wir denken uns zunächst das  $2s$ -Elektron abgetrennt. Die Zustände, die der  $2p^3$ -Konfiguration entsprechen, müssen geradzahlige Multiplizität besitzen, da

$S = \sum s = |s_1 + s_2 + s_3|$  ( $s_1 = s_2 = s_3 = \pm \frac{1}{2}$ ) entweder gleich  $\frac{1}{2}$  oder  $\frac{3}{2}$  und  $2S + 1$  also entweder gleich 2 oder 4 ist. Die Zustände, die dieser Konfiguration von drei äquivalenten  $2p$ -Elektronen entsprechen, sind<sup>1</sup>

$$2p^3: {}^2P_{1/2, 3/2} {}^2D_{3/2, 5/2} {}^4S_{3/2}.$$

Wenn wir uns an diese Zustände das  $2s$ -Elektron angelagert denken, so ändern sich, da das  $l$  dieses Elektrons gleich 0 ist, die  $L$ -Werte nicht, wohl aber kann sich durch die Addition oder Subtraktion des Rotationsimpulsmomentes  $s = \frac{1}{2}$  dieses neuen Elektrons die Multiplizität um  $\pm 1$  ändern. Entsprechend ändern sich auch die  $j$ -Werte. Wir haben also die Zustände

$$2s 2p^3: {}^1P_1 {}^1D_2 {}^3S_1 {}^3P_{0,1,2} {}^3D_{1,2,3} {}^5S_2.$$

Wenigstens einige dieser Zustände werden wir in den zu betrachtenden Spektren finden.

Die verschiedenen Atomzustände, die wir soeben abgeleitet haben, unterscheiden sich durch die Werte der Energie. Die aus der Analyse eines Spektrums folgenden Termwerte  $T$  (in  $\text{cm}^{-1}$  gemessen) sind bekanntlich gleich den negativen Werten dieser Energie  $E$ , dividiert durch  $h \cdot c$ , wobei  $h$  das PLANCKSche Wirkungsquantum und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit bedeutet. Der Nullwert der Energie ist dabei demjenigen Zustande angeordnet, bei dem das Leuchtelektron völlig von dem Atom oder Ion abgetrennt ist. Wir können auch sagen: Die Termwerte sind gleich den Abtrennungsarbeiten  $W$  des Leuchtelektrons in den verschiedenen Quantenzuständen dividiert durch  $h \cdot c$ , es ist also

$$T = -\frac{E}{h \cdot c} = \frac{W}{h \cdot c}.$$

Auch über die Größe der Terme können wir auf Grund der Theorie weitgehende Voraussagen machen. In erster roher Näherung ist der Termwert für einen Zustand, bei dem das Leuchtelektron in einer Bahn mit der Hauptquantenzahl  $m$  gebunden ist

$$T = \frac{R \cdot Z_a^2}{m^2},$$

wo  $R$  die RYDBERG-Frequenz bedeutet und  $Z_a$ , die sogenannte äußere Kernladungszahl, für Bogenspektren I gleich 1, für erste Funkenspektren II gleich 2, für zweite Funkenspektren III gleich 3 zu setzen ist. Die Abweichungen von diesem Wert, die daher rühren, daß der Atomrumpf nicht als punktförmige Ladung  $e \cdot Z_a$  ( $e = \text{Elementarladung}$ ) betrachtet werden darf, sind umso größer, je kleiner  $m$  ist. Die größten Termwerte, kleinster Energie entsprechend, haben wir zu erwarten bei den Zuständen, denen die kleinsten Werte von  $m$  zugeordnet sind. Dies sind in unserem Falle die Terme der Elektronenkonfiguration  $2s^2 2p^2$ , für die  $m = 2$  ist.

<sup>1</sup> Siehe z. B. HUND, F.: I. c. S. 118.

Die dieser Konfiguration entsprechenden Zustände wollen wir die Grundzustände nennen. Die nächst kleineren Termwerte sollten die erwähnten anomalen Terme der Konfiguration  $2s\ 2p^3$  haben, bei der auch sämtliche Elektronen in zweiquantigen Bahnen gebunden sind. Dann folgen höheren Energieniveaus entsprechend die Terme der übrigen Elektronenkonfigurationen mit  $m = 3, 4, 5$  usw.

Auch für die relative Größe der Terme bzw. Lage der Energieniveaus, die der gleichen Elektronenkonfiguration und gleichen Werten von  $m$  entsprechen und sich also nur durch die Multiplizität und die Werte der Quantenzahlen  $L$  und  $j$  unterscheiden, gibt es allgemeine Regeln, die häufig, aber nicht ausnahmslos erfüllt sind. Von den Energieniveaus verschiedener Multiplizität liegen die mit der größeren Multiplizität relativ tiefer, die Tripletterme sind also im allgemeinen größer als die entsprechenden Singuletterme. Von den Energieniveaus gleicher Multiplizität liegen die mit den größten Werten von  $L$  am tiefsten, und von den Energieniveaus mit gleicher Multiplizität und gleichem  $L$ -Wert liegen die am tiefsten, die den kleinsten Wert von  $j$  haben.

Nach diesen Regeln sollte also von den Grundzuständen, die der Elektronenkonfiguration  $2s^2\ 2p^2$  entsprechen, die Niveaus  ${}^3P_{0,1,2}$  tiefer liegen als die Niveaus  ${}^1S_0$  und  ${}^1D_2$ .  ${}^1D_2$  sollte seinerseits tiefer liegen als  ${}^1S_0$ . Von den  ${}^3P_{0,1,2}$ -Niveaus sollte  ${}^3P_0$  am tiefsten liegen und also dem Normalzustand des Atomes bzw. Ions entsprechen.

Die Aufgabe, die bei der Analyse eines Spektrums zu leisten ist, besteht nun bekanntlich darin, die gesetzmäßigen Beziehungen zwischen den Frequenzen der Linien aufzufinden und daraus die Termwerte in der Weise festzulegen, daß die Frequenz  $\nu$  jeder Spektrallinie als Differenz zweier Terme oder als Übergang zwischen zwei Energieniveaus dargestellt werden kann. Erfahrungsgemäß tritt aber von den möglichen Übergängen nur eine bestimmte Auswahl auf, nämlich die, die nach den Auswahlregeln erlaubt sind.

Von den Übergängen zwischen Zuständen verschiedener Elektronenkonfiguration sind, falls nur ein Elektron seinen Zustand ändert, nur solche zugelassen, für die  $\Delta l = \pm 1$  ist. Die Frequenzen der Linien lassen sich also in folgende vier Gruppen einteilen, entsprechend den verschiedenen Übergängen, für die  $\Delta l = \pm 1$  ist

$$\begin{aligned} \nu &= 2s^2\ 2pms - 2s^2\ 2p'm'p \text{ Hauptserien} \\ \nu &= 2s^2\ 2pmp - 2s^2\ 2p'm's \text{ II. Nebenserien} \\ \nu &= 2s^2\ 2pmp - 2s^2\ 2p'm'd \text{ I. Nebenserien} \\ \nu &= 2s^2\ 2pmd - 2s^2\ 2p'm'f \text{ BERGMANN-Serien.} \end{aligned}$$

Diese Einteilung entspricht der auch bei den einfachen Spektren üblichen Einteilung in Haupt-, Neben- und BERGMANN-Serien. Der Unterschied gegenüber den einfachen Spektren liegt wesentlich in der Zahl der möglichen Serien. Denn zu jeder Elektronenkonfiguration gehört

in dem von uns betrachteten Falle ja im allgemeinen eine größere Zahl von Termen, die sich durch die Werte von  $L$  und  $j$  unterscheiden.

Auch die erlaubten Übergänge zwischen den Zuständen verschiedener Elektronenkonfiguration sind weiterhin dadurch eingeschränkt, daß nur solche Übergänge vorkommen, für die außerdem

$$\Delta L = 0 \text{ oder } \pm 1$$

und

$$\Delta j = 0 \text{ oder } \pm 1 \text{ ist.}$$

Das Auftreten der nach diesen Regeln erlaubten und das Fehlen der nach ihnen verbotenen Linien gibt bekanntlich bei der Analyse eines Spektrums die wichtigsten Fingerzeige für die richtige Zuordnung der Werte von  $L$  und  $j$  zu den Termen.

Schließlich müssen wir noch den Fall ins Auge fassen, daß nicht ein, sondern zwei Elektronen bei einem Übergang ihren Bindungszustand ändern. Bezeichnen wir die Änderung des  $l$ -Wertes für das eine Elektron mit  $\Delta l_1$  und für das andere mit  $\Delta l_2$ , so sind nach der HEISENBERGSchen Auswahlregel nur solche Übergänge gestattet, für die

$$\Delta l_1 = \pm 1 \text{ und } \Delta l_2 = \pm 2 \text{ ist.}$$

Wir gehen nun über zur Besprechung der einzelnen Spektren und machen zunächst einige Literaturangaben. Von den drei Spektren C I, N II und O III wurde zuerst das N II-Spektrum von FOWLER<sup>1</sup> analysiert für den Wellenlängenbereich von 6000—3000 ÅE. FOWLER fand ein System von Singulett- und Triplettermen. Von BOWEN<sup>2</sup> wurden die im extremen Ultraviolett liegenden Linien gemessen und gedeutet. Schließlich haben dann FOWLER und FREEMAN<sup>3</sup> die Analyse wesentlich vervollständigt und auch die Deutung der Terme auf Grund der HUNDSchen Theorie gegeben. Das O III-Spektrum ist fast gleichzeitig von C. MIHUL<sup>4</sup> einerseits und FOWLER<sup>5</sup> andererseits analysiert worden, die extremultravioletten Linien stammen wieder von BOWEN<sup>2</sup>. Die Analyse des CI-Spektrums ist, nachdem BOWEN<sup>2</sup> schon vorher die extrem ultravioletten Linien angegeben und gedeutet hatte, vor kurzer Zeit von FOWLER und SELWYN<sup>6</sup> gegeben worden. In dieser Arbeit ist auch der Vergleich zwischen den drei homologen Spektren durchgeführt.

Das Resultat der vorstehend erwähnten Arbeiten besteht darin, daß sich für alle drei Spektren viele und insbesondere alle starken Linien, die im gesamten der Beobachtung zugänglichen Spektralbereich in irdischen Lichtquellen auftreten, in ein System von Singulett- und Triplett- ein-

<sup>1</sup> FOWLER, A.: Proc. of the Roy. Soc. of London (A) 107, 31. 1924. Ann. de phys. 9, 261, 1928.

<sup>2</sup> BOWEN, I. S.: Physical Review 29, 231. 1927.

<sup>3</sup> FOWLER, A. und FREEMAN, L. J.: Proc. of the Roy. Soc. of London (A) 114, 662. 1927.

<sup>4</sup> MIHUL, C.: Compt. rend. 183, 1035. 1926; 184, 89, 874, 1055. 1927; Ann. de phys. 9, 261. 1928.

<sup>5</sup> FOWLER, A.: Proc. of the Roy. Soc. of London (A) 117, 317. 1928.

<sup>6</sup> FOWLER, A. und SELWYN, E. W. H.: Ebenda 118, 34. 1928.

ordnen lassen. Die aus dieser Analyse folgenden Terme lassen sich mit verschwindenden Ausnahmen identifizieren mit den Energien solcher Atomzustände, die man auf Grund der HUNDSchen Theorie zu erwarten hat. Es kann nicht die Aufgabe dieses Aufsatzes sein, in ausführlichen Tabellen die Einordnung der zahlreichen Linien in dies System wiederzugeben. Dazu müssen die Originalarbeiten eingesehen werden. Wir wollen hier nur das Resultat der Analyse wiedergeben, und zwar 1. in Form einer Tabelle, in der die Werte der Terme enthalten sind und 2. in Form einer graphischen Darstellung, die die relative Größe der Terme und damit die Lage der Energieniveaus veranschaulicht.

Tabelle S. 44 u. 45.

Termsymbol	C I		N II			O III		
	$\nu$	$\Delta\nu$	$\nu$	$\Delta\nu$	$\nu/4$	$\nu$	$\Delta\nu$	$\nu/9$
$2s^2 2p 2p \ ^1S_0$	69 860		[147 118,8]		[36 779,7]	401 472		44 608,0 *
$2s^2 2p 3p \ ^1S_0$	—		[60 572,53]		[15 143,1]	146 278,09		16 253,1
$2s^2 2p 4p \ ^1S_0$	9 738		[32 407]		[8 102]	[74 993]		[8 332,5]
$2s^2 2p 3p \ ^1P_1$	—		64 633,77		16 158,4	130 792,43		14 532,49
$2s^2 2p 4p \ ^1P_1$	9 256		[33 753]		[8 438]	[72 981]		[8 109]
$2s^2 2p 2p \ ^1D_2$	81 312		223 530,8		55 882,7	424 385		47 153,9 *
$2s^2 2p 3p \ ^1D_2$	23 406		74 235,10		18 558,8	153 636,88		17 070,8
$2s^2 2p 4p \ ^1D_2$	10 945		[37 044]		[9 261]	78 869,6		8 763,3
$2s^2 2p 3p \ ^3S_1$	[20 746]		69 953,66		17 489	147 036,00		16 337,3
$2s^2 2p 4p \ ^3S_1$	9 913,7		35 313,9		8 828,5	76 641,30		8 515,7
$2s^2 2p 2p \ ^3P_0$	91 017,3	14,8	238 849	50	59 712,25	444 661	116	49 406,8 *
$2s^2 2p 2p \ ^3P_1$	91 002,5	27,5	238 799	83	59 699,7	444 545	193	49 393,9 *
$2s^2 2p 2p \ ^3P_2$	90 975,0		238 716		59 678,7	444 352		49 372,1 *
$2s^2 2p 3p \ ^3P_0$	19 666,1	12,5	68 273,32	35,25	17 068,3	144 365,29	82,10	16 040,6
$2s^2 2p 3p \ ^3P_1$	19 653,6	20,4	68 238,07	58,37	17 059,5	144 283,19	130,54	16 031,5
$2s^2 2p 3p \ ^3P_2$	19 633,2		68 179,70		17 044,9	144 152,65		16 017,0
$2s^2 2p 4p \ ^3P_0$	9 707,5	14,5	33 135,6	30,8	8 258,9	74 266,8	89,0	8 251,9
$2s^2 2p 4p \ ^3P_1$	9 693,0	18,0	33 004,8	48,0	8 251,2	74 177,8	108,5	8 242,0
$2s^2 2p 4p \ ^3P_2$	9 675,0		32 956,8		8 239,2	74 069,3		8 229,9
$2s^2 2p 3p \ ^3D_1$	—		72 324,22	60,78	18 081,0	150 728,24	136,34	16 747,6
$2s^2 2p 3p \ ^3D_2$	—		72 263,44	96,19	18 065,6	150 591,90	220,05	16 732,2
$2s^2 2p 3p \ ^3D_3$	—		72 167,25		18 041,8	150 371,85		16 708,0
$2s^2 2p 4p \ ^3D_1$	10 833,5	7,0	36 131,76	50,92	9 032,9	78 106,59	107,10	8 678,5
$2s^2 2p 4p \ ^3D_2$	10 826,5	29,8	36 080,84	96,20	9 020,2	77 999,49	207,03	8 666,6
$2s^2 2p 4p \ ^3D_3$	10 796,7		35 984,64		8 996,2	77 792,46		8 643,6
$2s^2 2p 3s \ ^1P_1$	29 526		89 657,96		22 414,5	171 513,43		19 057,0
$2s^2 2p 4s \ ^1P_1$	—		40 987,42		10 246,9	[91 712]		[10 190,2]
$2s^2 2p 5s \ ^1P_1$	—		24 018,7		6 004,7	—		—
$2s^2 2p 3s \ ^3P_0$	30 686,0	20,0	89 937,33	31,60	22 484,3	177 336,21	118,36	19 704,0
$2s^2 2p 3s \ ^3P_1$	30 666,0	40,1	89 905,73	136,36	22 476,4	177 217,85	256,94	19 690,9
$2s^2 2p 3s \ ^3P_2$	30 625,9		89 769,37		22 442,3	176 960,91		19 662,3
$2s^2 2p 4s \ ^3P_0$	—		42 305,61	51,79	10 576,4	[94 484	— 115	10 498]
$2s^2 2p 4s \ ^3P_1$	—		42 253,82	119,29	10 563,5	[94 599	— 258	10 511]
$2s^2 2p 4s \ ^3P_2$	—		42 134,53		10 533,6	[94 857		10 540]

Tabelle S. 44 u. 45 (Fortsetzung).

Termsymbol	C I		N II			O III		
	$\nu$	$\Delta\nu$	$\nu$	$\Delta\nu$	$\nu/4$	$\nu$	$\Delta\nu$	$\nu/9$
$2s^2 2p 3d \ ^1P_1$	12 779		51 754,50		12 938,6	119 859,28		13 317,7
$2s^2 2p 3d \ ^1D_2$	[11 414]		48 725,55		12 181	111 816,4		12 424,0
$2s^2 2p 3d \ ^1F_3$	[12 979]		52 168,02		13 042,0	120 132,09		13 348,0
$2s^2 2p 3d \ ^3P_0$	[11 694]	[— 5]	49 908,75	— 28,06	12 477,2	114 950,07	— 61,45	12 772,2
$2s^2 2p 3d \ ^3P_1$	11 699	— 10	49 936,81	— 51,80	12 484,2	115 011,52	— 114,00	12 779,1
$2s^2 2p 3d \ ^3P_2$	11 709		49 988,61		12 497,2	115 125,52		12 791,7
$2s^2 2p 4d \ ^3P_0$	—		28 079,7	— 25,2	7 019,9	—		—
$2s^2 2p 4d \ ^3P_1$	—		28 095,2	— 46,1	7 023,8	—		—
$2s^2 2p 4d \ ^3P_2$	—		28 141,3		7 035,3	—		—
$2s^2 2p 3d \ ^3D_1$	[12 715]	[5,0]	51 408,36	24,04	12 852,1	117 365,56		13 040,6
$2s^2 2p 3d \ ^3D_2$	12 710	10,0	51 384,32	30,34	12 846,1	117 316,32	49,24	13 035,1
$2s^2 2p 3d \ ^3D_3$	12 700		51 353,98		12 838,5	117 242,60	73,72	13 027,0
$2s^2 2p 4d \ ^3D_1$	—		28 606,9	26,5	7 151,7	—		—
$2s^2 2p 4d \ ^3D_2$	—		28 580,4	35,6	7 145,1	—		—
$2s^2 2p 4d \ ^3D_3$	—		28 544,8		7 136,2	—		—
$2s^2 2p 3d \ ^3F_2$	—		52 334,32	59,42	13 083,6	120 131,34	195,79	13 347,9
$2s^2 2p 3d \ ^3F_3$	—		52 274,90	81,55	13 068,7	119 935,25	178,16	13 326,1
$2s^2 2p 3d \ ^3F_4$	—		52 193,35		13 048,3	119 757,09		13 306,3
$2s 2p^3 \ ^1P_1$	—		—		—	234 197		26 022
$2s 2p^3 \ ^3S_1$	—		83 720		20 930	247 572		27 508
$2s 2p^3 \ ^3P_0$	—		—		—	302 261	— 16	33 584
$2s 2p^3 \ ^3P_{12}$	15 565		129 632		32 408	302 277		33 586
$2s 2p^3 \ ^3D_{12}$	—		—		—	324 605	— 28	36 067
$2s 2p^3 \ ^3D_3$	26 731		146 608		36 652	324 633		36 070

In der Tabelle S. 44 u. 45 stehen in der linken Vertikalreihe die Termsymbole. Die Einteilung der Terme in vier durch horizontale Linien von einandergetrennte Gruppen entspricht den vier verschiedenen Elektronenkonfigurationen  $2s^2 2p m p$ ,  $2s^2 2p m s$ ,  $2s^2 2p m d$  und  $2s 2p^3$ , wobei wir  $2s^2 2p m p$  vorangestellt haben, weil in dieser Gruppe die Grundterme enthalten sind. Unter C I stehen dann die Termwerte von C I, wobei für die Tripletterme auch die Aufspaltung  $\Delta\nu$  angegeben ist. Dasselbe gilt für N II und O III, doch sind hier in den Reihen unter  $\nu/4$  und  $\nu/9$  auch die durch  $Z_a^2$  dividierten Termwerte angegeben, wodurch der Vergleich der reduzierten Termwerte für die drei Spektren ermöglicht wird. Unsichere Termwerte sind in eckige Klammern gesetzt.

In den Abb. 8 und 9 ist der Inhalt der Tabelle S. 44 u. 45 in die graphische Darstellung übertragen. Von dem oberen Nullniveau der Energie, dem Termwert 0 entsprechend, sind in der üblichen Weise die Werte der Terme nach unten auf Vertikalen abgetragen und durch kleine Kreise markiert. Terme, die zu einer Folge gehören, wie z. B. die Terme  $2s^2 2p m p \ ^1D_2$ ,  $m = 2, 3, 4$ , sind auf derselben Vertikalen abgetragen. Die Zahlen neben den Kreisen sind die Hauptquantenzahlen  $m$ . Die Reihen-



folge der Terme von links nach rechts ist dieselbe wie die Reihenfolge in Tabelle S. 44 u. 45. Die Terme derselben Elektronenkonfiguration sind

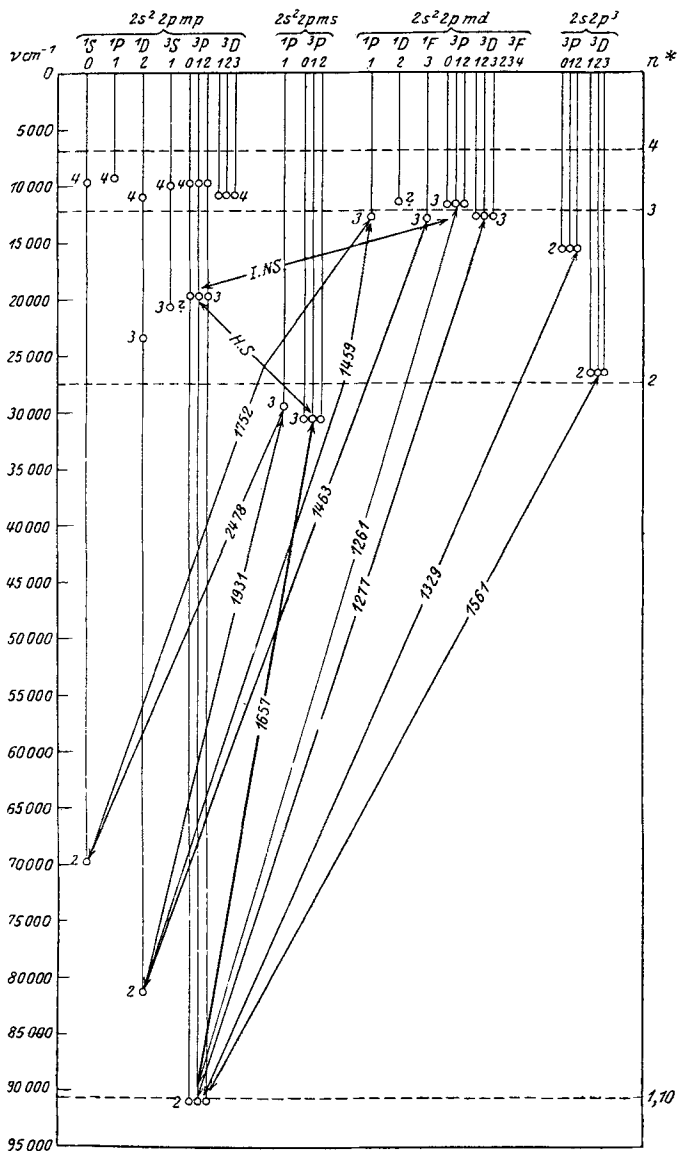


Abb. 8. Niveauschema des CI-Spektrums.

oben durch eine Klammer zusammengefaßt. Die Frequenzmaßstäbe, die auf der linken Seite jeder Niveaufigur angebracht sind, stehen für die Spektren CI, NII und OIII im Verhältnis  $1 : \frac{1}{4} : \frac{1}{9}$ , so daß die mit  $n^*$



bezeichnete, auf der rechten Seite angebrachte Skala der effektiven Quantenzahlen bei allen drei Spektren dieselbe ist.

Die Abbildungen geben nun ein übersichtliches Bild von der Größe der Terme bzw. der Lage der Energieniveaus. Man überzeugt sich zunächst leicht, daß tatsächlich in allen drei Spektren fast alle die Terme vorhanden sind, die wir auf Grund der Theorie erwarten. Bei C I ist die Analyse noch nicht so vollständig gelungen, weil ein Teil der Linien, die zur Festlegung der fehlenden Terme führen würden, in das schwer erreichbare ultrarote Spektralgebiet fallen. Auch die Größe der Terme bzw. die Lage der Energieniveaus entspricht völlig dem, was nach der Theorie zu erwarten ist. Von besonderem Interesse sind hier die tiefliegenden Niveaus der Elektronenkonfiguration  $2s^2 2p^2$ . Am tiefsten von diesen liegen die  ${}^3P_{0,1,2}$ -Zustände, deren geringer Höhenunterschied sich in den Abbildungen nicht darstellen läßt. Wie man sich an Hand der Tabelle S. 44 u. 45 leicht überzeugt, hat von diesen  ${}^3P_0$  den größten Termwert. Er entspricht also dem Normalzustande des Atomes bzw. Ions. Etwas höher folgen dann die Zustände  ${}^1D_2$  und  ${}^1S_0$  derselben Elektronenkonfiguration. Da diese fünf Grundzustände für die Deutung der Nebellinien besonders wichtig sind, so haben wir sie in der Tabelle S. 44 u. 45 mit \* bezeichnet und in den Abb. 8 und 9 als Verbindungslinien zwischen den höheren Termen und diesen Grundtermen auch die von BOWEN gefundenen, extrem ultravioletten Spektrallinien eingezeichnet, die zur Festlegung der Grundterme führen. Die zahlreichen Linien des sichtbaren und ultravioletten Spektralbereiches entsprechen Übergängen zwischen den höheren Termen. Die in den Abbildungen für C I und N II mit H.S. (Hauptserien) und I.N.S. (I. Nebenserien) bezeichneten Verbindungslinien sollen roh andeuten, durch welche Übergänge die stärksten Linien dieses Spektralgebietes zustande kommen.

**2. Das O II-Spektrum.** Ehe wir auf den Zusammenhang der bisher besprochenen Spektren mit dem Problem der Nebellinien eingehen, müssen wir noch das O II-Spektrum behandeln. Auch für dieses können wir die zu erwartende Struktur auf Grund der HUNDSchen Theorie voraussagen. Wir können uns die für das O II-Spektrum maßgeblichen Zustände des  $O^+$ -Ions dadurch entstehend denken, daß sich an ein  $O^{++}$ -Ion ein Elektron in verschiedenen Bindungszuständen anlagert. Prinzipiell kann sich dieser Vorgang abspielen für einen beliebigen Zustand des  $O^{++}$ -Ions. Es ist aber ohne weiteres klar, daß der wichtigste Fall derjenige sein wird, bei dem sich das  $O^{++}$ -Ion im Normalzustande befindet. Dieser ist uns aus dem O III-Spektrum schon bekannt, er hat das Symbol  $2s^2 2p^2 {}^3P_0$ . Aber auch die beiden zugehörigen Triplettterme  ${}^3P_1$  und  ${}^3P_2$  derselben Konfiguration liegen dem eigentlichen Normalzustande energetisch so nahe, daß sie mit diesem für die Anlagerung eines Elektrons als gleichberechtigt betrachtet werden müssen. Streng genommen hat diese Unterteilung zur Folge, daß wir auch die

durch Anlagerung des Elektrons entstehenden Zustände des  $O^{+}$ -Ions in drei Gruppen einteilen müssen, je nachdem, aus welchem der drei  ${}^3P_{O_{12}}$ -Zustände des  $O^{++}$ -Ions sie entstanden sind. Folgen von Termen, die zu verschiedenen solchen Gruppen gehören, konvergieren infolgedessen mit wachsender Hauptquantenzahl gegen etwas verschiedene Grenzen, die um die Aufspaltung der  ${}^3P_{O_{12}}$ -Terme des  $O^{++}$ -Ions voneinander getrennt sind. Da diese Aufspaltungen ( $\Delta\nu = 116$  und  $193 \text{ cm}^{-1}$ ) klein sind, so wollen wir von dieser Komplikation hier absehen<sup>1</sup>. Wir betrachten also einheitlich die Zustände, die durch die Anlagerung eines Elektrons an das  $O^{++}$ -Ion im Zustande  $2s^2 2p^2 {}^3P_{O_{12}}$  entstehen können.

Die möglichen Elektronenkonfigurationen sind dann, je nachdem ob sich ein Elektron mit  $l = 0, 1, 2$  oder  $3$  anlagert

$$\begin{array}{ll} 2s^2 2p^2 ({}^3P_{O_{12}}) ms & m = 3, 4, 5 \dots \\ 2s^2 2p^2 ({}^3P_{O_{12}}) mp & m = 2, 3, 4 \dots \\ 2s^2 2p^2 ({}^3P_{O_{12}}) md & m = 3, 4, 5 \dots \\ 2s^2 2p^2 ({}^3P_{O_{12}}) mf & m = 4, 5, 6 \dots \end{array}$$

Dabei haben wir hinter  $2s^2 2p^2$  in Klammern  ${}^3P_{O_{12}}$  in das Symbol eingefügt, um anzudeuten, daß die Anlagerung des letzten Elektrons an diesen Zustand erfolgt<sup>2</sup>. Wir fragen nun nach den Werten von  $L$ , die bei diesen Konfigurationen der Elektronen entstehen können. Wir erhalten dieselben durch vektorielle Zusammensetzung des im  $O^{++}$ -Ion schon vorhandenen, dem  ${}^3P_{O_{12}}$ -Zustande entsprechenden Wertes  $L_1 = 1$  mit dem  $l$  des neu hinzukommenden Elektrons. Es ist also

$$|L_1 - l| \leq L \leq L_1 + l.$$

Für die verschiedenen Werte von  $l$  erhalten wir also folgende Werte von  $L$  (in Buchstaben geschrieben)

$$\begin{array}{l} \text{für } 2s^2 2p^2 ({}^3P_{O_{12}}) ms : P \\ \text{für } 2s^2 2p^2 ({}^3P_{O_{12}}) mp : S, P, D \\ \text{für } 2s^2 2p^2 ({}^3P_{O_{12}}) md : P, D, F \\ \text{für } 2s^2 2p^2 ({}^3P_{O_{12}}) mf : D, F, G. \end{array}$$

Weiterhin haben wir zu bedenken, daß sich durch die Anlagerung des neuen Elektrons auch die Multiplizität der Zustände ändert. Für den  ${}^3P_{O_{12}}$ -Zustand des  $O^{++}$ -Ions ist  $S = \Sigma s = 1$ . Kommt dazu das  $s = 1/2$  des letzten Elektrons, so sind die beiden Fälle möglich

$$\begin{array}{ll} S_1 = 1/2 & 2S_1 + 1 = 2 \\ S_2 = 3/2 & 2S_2 + 1 = 4. \end{array}$$

<sup>1</sup> Ausführliche Angaben hierüber siehe bei HUND, F.: l. c. S. 196; siehe auch RUSSELL, H. N.: Physical review **31**, 32. 1928 und MIHUL, C.: Ann. de phys. **9**, 370. 1928. In Wirklichkeit sind auch bei den Spektren CI, NII und OIII die von uns als einfach bezeichneten Seriegrenzen doppelt entsprechend der Dublettaufspaltung der Grundzustände der  $C^{+}$ ,  $N^{++}$ - und  $O^{+++}$ -Ionen.

<sup>2</sup> Diese Bezeichnungsweise entspricht dem neuerdings von RUSSELL, SHENSTONE und TURNER gemachten Vorschlage zur einheitlichen Festlegung der spektroskopischen Bezeichnungen.

Wir haben also sämtliche schon oben abgeleitete Zustände sowohl in einem Dublett- wie in einem Quartettsystem zu erwarten. Schließlich ergeben sich auch die  $j$ -Werte der Zustände nach denselben Prinzipien wie früher. Sie werden bei Dubletts und Quartetts halbzahlig. Da sich halbzahlige Indizes sehr schlecht schreiben lassen, ersetzen wir sie durch die nächsthöheren ganzzahligen und schreiben also statt  $j$

$$j' = j + \frac{1}{2}.$$

Die zu erwartenden Zustände sind jetzt also

$$\begin{aligned} \text{für } 2s^2 2p^2 ({}^3P_{012}) ms : & {}^2P_{12} {}^4P_{123} \\ \text{für } 2s^2 2p^2 ({}^3P_{012}) mp : & {}^2S_1 {}^2P_{12} {}^2D_{23} {}^4S_2 {}^4P_{123} {}^4D_{1234} \\ \text{für } 2s^2 2p^2 ({}^3P_{012}) md : & {}^2P_{12} {}^2D_{23} {}^2F_{34} {}^4P_{123} {}^4D_{1234} {}^4F_{2345} \\ \text{für } 2s^2 2p^2 ({}^3P_{012}) mf : & {}^2D_{23} {}^2F_{34} {}^2G_{45} {}^4D_{1234} {}^4F_{2345} {}^4G_{3456}. \end{aligned}$$

Eine Einschränkung erfährt die Zahl der zu erwartenden Zustände wieder lediglich für den Fall  $m = 2$  bei Anlagerung eines  $2p$ -Elektrons. Dann sind in der Elektronenkonfiguration  $2s^2 2p^3$  die drei  $p$ -Elektronen äquivalent und nach PAULIS Prinzip fällt wieder eine Reihe von Zuständen aus. Wie die genauere Diskussion zeigt<sup>1</sup>, sind lediglich folgende Zustände möglich

$$\text{für } 2s^2 2p^3 : {}^2P_{12} {}^2D_{23} {}^4S_2.$$

Diese Zustände ergeben wieder die Grundterme des O II-Spektrums.

Weitere Zustände können dadurch entstehen, daß wir nicht von dem  ${}^3P_{012}$ -Zustande, sondern von dem nächst höher gelegenen  ${}^1D_2$ -Zustande des  $O^{++}$ -Ions ausgehen. Die wichtigsten Elektronenkonfigurationen sind dann wieder

$$\begin{aligned} 2s^2 2p^2 ({}^1D_2) ms & m = 3, 4, 5 \dots \\ 2s^2 2p^2 ({}^1D_2) mp & m = 3, 4, 5 \dots \\ 2s^2 2p^2 ({}^1D_2) md & m = 3, 4, 5 \dots \\ 2s^2 2p^2 ({}^1D_2) mf & m = 4, 5, 6 \dots \end{aligned}$$

Zu beachten ist, daß die diesen Zuständen entsprechenden Termwerte mit wachsendem  $m$  gegen die Grenze konvergieren, die dem  $2s^2 2p^2 {}^1D_2$ -Zustande des  $O^{++}$ -Ions entspricht. Diese Grenze liegt also um die Differenz der beiden Grundterme  ${}^3P_{012}$  und  ${}^1D_2$  des O III-Spektrums, also um rund  $20000 \text{ cm}^{-1}$  höher als die Grenze der zuerst betrachteten Terme.

Da entsprechend dem Singulett- ${}^1D_2$ -Zustande für das  $O^{++}$ -Ion die Resultierende der Rotationsimpulsmomente der Elektronen  $S = \sum s = 0$  ist, so können durch Anlagerung eines neuen Elektrons mit  $s = 1/2$  nur Zustände mit  $S = 1/2$ , also Dublettzustände, entstehen. Man übersieht auch leicht, welche  $L$ -Werte sich bei der Zusammensetzung des  $L_1 = 2$  des  $O^{++}$ -Ions mit dem neuen Elektron ergeben und kommt damit zu folgenden Zuständen

<sup>1</sup> Siehe HUND, F.: I. C. S. 118.



Zustände aber bisher nicht gefunden sind, brauchen wir hier auf dieselben nicht einzugehen.

Wohl aber müssen wir noch kurz die Elektronenkonfiguration  $2s\ 2p^4$  ins Auge fassen. Wenn wir uns die ihr entsprechenden Zustände durch Anlagerung eines  $2s$ -Elektrons an die bei vier äquivalenten  $2p$ -Elektronen möglichen Zustände entstehend denken, so kommt man leicht zu der Feststellung, daß folgende Zustände möglich sind:

$$\text{für } 2s\ 2p^4: {}^2S_1\ {}^2P_{1,2}\ {}^2D_{2,3}\ {}^4P_{1,2,3}.$$

Das O II-Spektrum ist von A. FOWLER<sup>1</sup> sehr sorgfältig vermessen

Termwerte des O II-Spektrums.

Termsymbol	$\nu$	$\Delta\nu$	Termsymbol	$\nu$	$\Delta\nu$
$2s^2\ 2p^2\ ({}^3P_{0,2})\ 3p\ {}^2S_1$	79 078,7		$2s^2\ 2p^2\ ({}^1D_2)\ 3p\ {}^2P_1$	50 540,8	46,6
$2s^2\ 2p^2\ ({}^3P_{0,2})\ 2p\ {}^2P_1$	242 555,5	- 4,5*	$2s^2\ 2p^2\ ({}^1D_2)\ 3p\ {}^2P_1$	50 494,2	
$2s^2\ 2p^2\ ({}^3P_{0,2})\ 2p\ {}^2P_2$	242 560,0			$2s^2\ 2p^2\ ({}^1D_2)\ 3p\ {}^2D_2$	53 052,7
$2s^2\ 2p^2\ ({}^3P_{0,2})\ 3p\ {}^2P_1$	68 851,2	56,8	$2s^2\ 2p^2\ ({}^1D_2)\ 3p\ {}^2D_3$	53 074,3	
$2s^2\ 2p^2\ ({}^3P_{0,2})\ 3p\ {}^2P_2$	68 791,4			$2s^2\ 2p^2\ ({}^1D_2)\ 3p\ {}^2F_3$	54 297,6
$2s^2\ 2p^2\ ({}^3P_{0,2})\ 2p\ {}^2D_2$	256 190,7	- 19,8*	$2s^2\ 2p^2\ ({}^1D_2)\ 3p\ {}^2F_4$	54 274,0	
$2s^2\ 2p^2\ ({}^3P_{0,2})\ 2p\ {}^2D_3$	256 210,5				
$2s^2\ 2p^2\ ({}^3P_{0,2})\ 3p\ {}^2D_2$	71 498,9	190,7			
$2s^2\ 2p^2\ ({}^3P_{0,2})\ 3p\ {}^2D_3$	71 308,2				
$2s^2\ 2p^2\ ({}^3P_{0,2})\ 2p\ {}^4S_2$	283 028	*			
$2s^2\ 2p^2\ ({}^3P_{0,2})\ 3p\ {}^4S_2$	70 859,0				
$2s^2\ 2p^2\ ({}^3P_{0,2})\ 3p\ {}^4P_1$	74 674,8	46,1			
$4P_2$	74 628,7		92,0		
$4P_3$	74 536,7				
$2s^2\ 2p^2\ ({}^3P_{0,2})\ 3p\ {}^4D_1$	76 290,1	55,5			
$4D_2$	76 234,6		91,6		
$4D_3$	76 143,0			124,6	
$4D_4$	76 018,4				
$2s^2\ 2p^2\ ({}^3P_{0,2})\ 3s\ {}^2P_1$	94 132,5	180,0	$2s^2\ 2p^2\ ({}^1D_2)\ 3s\ {}^2D_2$	76 048,6	- 1,0
$2s^2\ 2p^2\ ({}^3P_{0,2})\ 3s\ {}^2P_2$	93 952,5			$2s^2\ 2p^2\ ({}^1D_2)\ 3s\ {}^2D_3$	
$2s^2\ 2p^2\ ({}^3P_{0,2})\ 4s\ {}^2P_1$	42 692,1	187,5	$2s^2\ 2p^2\ ({}^1D_2)\ 4s\ {}^2D_2$	23 733,9	- 0,8
$2s^2\ 2p^2\ ({}^3P_{0,2})\ 4s\ {}^2P_2$	42 504,6			$2s^2\ 2p^2\ ({}^1D_2)\ 4s\ {}^2D_3$	
$2s^2\ 2p^2\ ({}^3P_{0,2})\ 5s\ {}^2P_1$	24 612,3	193,1			
$2s^2\ 2p^2\ ({}^3P_{0,2})\ 5s\ {}^2P_2$	24 419,2				
$2s^2\ 2p^2\ ({}^3P_{0,2})\ 3s\ {}^4P_1$	97 785,6	105,3			
$4P_2$	97 680,3		158,6		
$4P_3$	97 521,7				
$2s^2\ 2p^2\ ({}^3P_{0,2})\ 4s\ {}^4P_1$	44 394,8	105,4			
$4P_2$	44 289,4		161,1		
$4P_3$	44 128,3				
$2s^2\ 2p^2\ ({}^3P_{0,2})\ 5s\ {}^4P_1$	25 327,2	104,2			
$4P_2$	25 223,0		165,9		
$4P_3$	25 057,1				

<sup>1</sup> FOWLER, A.: Proc. of the Roy. Soc. of London (A) 110, 476. 1926.

Termwerte des O II-Spektrums (Fortsetzung).

Termsymbol	$\nu$	$\Delta\nu$	Termsymbol	$\nu$	$\Delta\nu$
$2s^2 2p^2 ({}^3P_{\text{ort}}) 3d {}^2P_1$	49 476,8	- 114,0	$2s^2 2p^2 ({}^1D_2) 3d {}^2S_1$	27 398,5	2,4
${}^2P_2$	49 590,8		$2s^2 2p^2 ({}^1D_2) 3d {}^2P_1$	29 231,4	
$2s^2 2p^2 ({}^3P_{\text{ort}}) 3d {}^2D_2$	48 618,4	52,0	${}^2P_2$	29 229,0	2,1
${}^2D_3$	48 566,4		$2s^2 2p^2 ({}^1D_2) 3d {}^2D_2$	29 974,7	
$2s^2 2p^2 ({}^3P_{\text{ort}}) 3d {}^2F_3$	50 273,4	211,6	${}^2D_3$	29 972,6	- 4,2
${}^2F_4$	50 061,8		$2s^2 2p^2 ({}^1D_2) 3d {}^2F_3$	31 796,8	
$2s^2 2p^2 ({}^3P_{\text{ort}}) 3d {}^4P_1$	50 418,5	- 66,5	${}^3F_4$	31 800,0	- 0,4
${}^4P_2$	50 485,0		$2s^2 2p^2 ({}^1D_2) 4d {}^2F_3$	8 639,6	
${}^4P_3$	50 558,1		${}^2F_4$	[8 640,0]	
$2s^2 2p^2 ({}^3P_{\text{ort}}) 3d {}^4D_1$	50 309,4	34,4	$2s^2 2p^2 ({}^1D_2) 3d {}^2G_4$	30 412,0	- 1,2
${}^4D_2$	50 275,0		${}^2G_5$	30 413,2	
${}^4D_3$	50 224,7		$2s^2 2p^2 ({}^1D_2) 4d {}^2G_4$	8 027,5	
${}^4D_4$	50 267,1		${}^2G_5$	8 025,6	
$2s^2 2p^2 ({}^3P_{\text{ort}}) 3d {}^4F_2$	51 724,9	54,0			
${}^4F_3$	51 670,9				
${}^4F_4$	51 593,0				
${}^4F_5$	51 490,7				
$2s^2 2p^2 ({}^3P_{\text{ort}}) 4f {}^4D_1$	27 023,3	- 85,6	$2s^2 2p^2 ({}^1D_2) 4f {}^2P_{12}$	[6 757,0]	
${}^4D_2$	27 108,9	- 100,9	$2s^2 2p^2 ({}^1D_2) 4f {}^2D_{23}$	6 961,8	
${}^4D_3$	27 207,8	- 121,7	$2s^2 2p^2 ({}^1D_2) 4f {}^2F_{34}$	7 141,3	
${}^4D_4$	27 329,5		$2s^2 2p^2 ({}^1D_2) 4f {}^2G_{45}$	7 338,8	
$2s^2 2p^2 ({}^3P_{\text{ort}}) 5f {}^4D_3$	17 336,8	- 39,6	$2s^2 2p^2 ({}^1D_2) 4f {}^2H_{56}$	6 911,8	
${}^4D_4$	17 376,4				
$2s^2 2p^2 ({}^3P_{\text{ort}}) 4f {}^4F_2$	26 937,4	4,1			
${}^4F_3$	26 933,3				
${}^4F_4$	26 897,8		35,5		
${}^4F_5$	26 884,7		13,1		
$2s^2 2p^2 ({}^3P_{\text{ort}}) 5f {}^4F_4$	17 010,2	- 11,6			
${}^4F_5$	17 021,8				
$2s^2 2p^2 ({}^3P_{\text{ort}}) 4f {}^4G_6$	[27 043,4]				
$2s 2p^4 {}^2S_1$	87 310,5				
$2s 2p^4 {}^2P_1$	70 262,5	- 173,0			
${}^2P_2$	70 435,5				
$2s 2p^4 {}^2D_2$	117 024,9	- 8,3			
${}^2D_3$	117 033,2				
$2s 2p^4 {}^4P_1$	162 945	122			
${}^4P_2$	163 027		163		
${}^4P_3$	163 190				

und analysiert worden, wobei sich Dubletts und Quartetts ergaben. Diese Resultate wurden von FOWLER und HARTREE<sup>1</sup> auf Grund der HUNDSCHEN Theorie gedeutet. BOWEN<sup>2</sup> untersuchte das Spektrum im extrem ultravioletten Spektralgebiet und identifizierte die Linien, die zur

<sup>1</sup> FOWLER, R. H. und HARTREE, D. R.: Ebenda 111, 83. 1926.

<sup>2</sup> BOWEN, J. S.: Physical review 29, 242. 1927.



Festlegung der Grundterme führen. Die letzte Vervollständigung der Analyse wurde fast gleichzeitig von CROZE und MIHUL<sup>1</sup> einerseits und RUSSELL<sup>2</sup> andererseits gegeben. Diese Autoren fanden insbesondere Interkombinationslinien zwischen den Dublett- und Quartettermen, durch die die beiden Termsysteme in ihrer relativen Lage zueinander festgelegt wurden.

Das Resultat der Analyse geben wir wieder in Tabelle S. 52 u. 53 und Abb. 10, über deren Anlagen nach den Ausführungen bei den Spektren C I, N II und O III nicht mehr viel zu sagen ist. Wir bemerken nur, daß sämtliche in der Tabelle angegebenen Zahlenwerte, also auch die der Konfiguration  $2s^2 2p^2 ({}^1D_2) mx (x = s, p, d, f)$ , auf die Grenze  $2s^2 2p^2 ({}^3P_{012})$  bezogen sind. In Abb. 10 sind dagegen die Terme der Konfiguration  $2s^2 2p^2 ({}^1D_2) mx$  so eingezeichnet, daß ihre Zugehörigkeit zu der um  $20\,000\text{ cm}^{-1}$  höheren Grenze  ${}^1D_2$  deutlich erkennbar ist. Obwohl längere Folgen von Termen mit wachsendem  $m$  nicht bekannt sind, aus denen sich diese Grenze richtig berechnen ließe, so zeigt doch die Lage der der höheren Grenze zugeordneten Terme, daß die höhere Grenze ungefähr die Lage haben muß, die wir ihr auf Grund der Theorie zuschreiben, denn sämtliche Niveaus, die ihr zugeordnet sind, liegen um rund  $20\,000\text{ cm}^{-1}$  höher als die entsprechenden Niveaus gleicher Hauptquantenzahl, die zu der Grenze  ${}^3P_{012}$  gehören.

Ein Vergleich der gefundenen Terme mit denen, die wir auf Grund der HUNDSchen Theorie vorausgesagt haben, zeigt, daß tatsächlich mit überraschender Vollständigkeit die Terme vorhanden sind, die man erwarten muß. Auch die Größe der Terme bzw. die Lage der Niveaus entspricht wieder völlig den Forderungen der Theorie. Insbesondere erkennen wir die tiefe Lage der der Konfiguration  $2s^2 2p^3$  entsprechenden Grundniveaus. Eingezeichnet sind in Abb. 10 wieder die von BOWEN gefundenen extrem ultravioletten Linien, die zur Festlegung dieser Grundniveaus führen. Die große Zahl der im sichtbaren und ultravioletten Spektralgebiet in irdischen Lichtquellen beobachteten Linien entspricht Übergängen zwischen den höheren Niveaus, von denen wir nur zwei wegen ihres Zusammenhanges mit den Nebelspektren eingezeichnet haben. Auf diese Linien werden wir sogleich zurückkommen.

## D. Die Identifizierung der in den Nebelspektren auftretenden Linien.

1. Die Identifizierung auf Grund der Wellenlängenübereinstimmung mit beobachteten irdischen Spektrallinien. Viele der in den Nebelspektren auftretenden Linien lassen sich einfach aus der Übereinstimmung ihrer Wellenlängen mit den Wellenlängen von solchen Linien, die

<sup>1</sup> CROZE u. MIHUL, C.: C. R. 185, 702. 1927; MIHUL, C.: Ann. de phys. 9, 261. 1928.

<sup>2</sup> RUSSELL, H. N.: Physical review 31, 27. 1928.

in irdischen Lichtquellen auftreten, einem bestimmten Spektrum und damit auch einem bestimmten Elemente zuordnen. Den in dieser Hinsicht zur Zeit erreichten Stand der Forschung stellen wir dar in Tabelle S. 56 u. 57. In dieser stehen in der ersten Vertikalreihe die Wellenlängen der Nebellinien in internationalen ÅE nach den Messungen von WRIGHT. In der zweiten Vertikalreihe stehen die Wellenlängen der entsprechenden Linien, wie sie in irdischen Lichtquellen beobachtet sind. Nur die mit „ber.“ bezeichneten Linien sind nicht beobachtet sondern berechnet nach Methoden, auf die wir sogleich eingehen werden. Es folgt dann die Angabe des Spektrums, dem die betreffende Linie zuzuordnen ist. In der vierten Vertikalreihe steht die Serienbezeichnung der Linie. Für H und He II ist hier einfach die Frequenzformel  $\nu = Z^2 R \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$  angegeben, für die einfachen Spektren, wie He I, sind die RUSSEL-SAUNDERSSchen Symbole und für die komplizierten Spektren O II, N II, O III dieselben Symbole verwendet, die wir bei den vorhergehenden Ausführungen über diese Spektren benutzt haben. In der letzten Reihe stehen die Anregungsspannungen der Linien in Volt. Handelt es sich um Linien eines Bogenspektrums I, so geben die Zahlen die gewöhnlichen Anregungsspannungen. Handelt es sich um Funkenspektren, so ist die Gesamtspannung angegeben, die als Energie dem neutralen, unerregten Atome zugeführt werden muß, um es ein- oder mehrfach zu ionisieren und das betreffende Ion in den Anfangszustand für die Emission der Spektrallinie zu versetzen. Die Aufteilung der Gesamtspannung in Einzelsummanden entspricht dann der Aufteilung in eine oder mehrere Ionisierungsspannungen plus der (als letzten Summand angegebenen) Anregungsspannung. Zur Verdeutlichung der hier angegebenen Zahlen stellen wir die verschiedenen Ionisierungsspannungen der Elemente H, He, C, N, O nochmals in Tabelle S. 55 zusammen. Es bedeutet hier  $V_I$  die Ionisierungsspannung des neutralen Atomes,  $V_{II}$  die des einfach geladenen Ions,  $V_{III}$  die des zweifach geladenen Ions.

Tabelle S. 55.

	$V_I$	$V_{II}$	$V_{III}$
H	13,53		
He	24,47	54,12	
C	11,2	24,29	46,3
N	14,48	29,47	47,2
O	13,55	34,90	54,87

Wenn wir nun auf die Identifizierung der einzelnen Linien näher eingehen, so ist über das Auftreten der BALMER-Linien des Wasserstoffs und der Linien des He II-Spektrums dem schon früher Gesagten nichts mehr hinzuzufügen. Von den Linien des He I-Spektrums ist ergänzend noch zu bemerken, daß sowohl die Linien der Parheliums (Singulett-system) wie auch die des Orthoheliums (Triplettsystem) vorhanden sind, die letzteren aber wesentlich stärker. In beiden Systemen kommt die diffuse

Tabelle S. 56 u. 57.

$\lambda$ i. A. Nebel	$\lambda$ i. A. Irdische Lichtquelle (bezw. ber.)	Ursprung	Serienbezeichnung	Anregungsspannung in Volt
3313	3312,30	O III	$2s^2 2p 3s^3 P_1 - 2s^2 2p 3p^3 S_1$	13,55 + 34,90 + 36,72 = 85,17
3342	3340,74	O III	$2s^2 2p 3s^3 P_2 - 2s^2 2p 3p^3 S_1$	13,55 + 34,90 + 54,87 + 51,76 = 155,08
3346	3440 $\pm$ 100 (ber.)	O IV (?)	$3^2 P - 3^2 D$	14,48 + 29,47 + 47,2 + c.47* = c.138
3426,2	3460 $\pm$ 50 (ber.)	N IV (?)	$3^3 S - 3^3 P$	13,55 + 34,90 + 40,66 = 89,11
3445	3444,10	O III	$2s^2 2p 3p^3 P_2 - 2s^2 2p 3d^3 P_2$	13,49
3704	3703,855	H <sub>5</sub>	$R(1/2 - 1/16^2)$	24,22
3705	3705,139	He I	$2^3 P - 7^3 D$	13,49
3712	3711,973	H <sub>7</sub>	$R(1/2 - 1/128^2)$	13,48
3722	3721,941	H <sub>10</sub>	$R(1/2 - 1/14^2)$	13,48
3726,12	3725,10	O II	$2s^2 2p^3 4S_3 - 2s^2 2p^3 2D_2$	13,55 + 3,31 = 18,86
3728,91	3727,76 (ber.)	O II	$2s^2 2p^3 4S_2 - 2s^2 2p^3 2D_3$	13,47
3734	3734,371	H <sub>2</sub>	$R(1/2 - 1/16^2)$	13,45
3750	3750,154	H <sub>6</sub>	$R(1/2 - 1/12^2)$	13,55 + 34,90 + 36,19 = 84,64
3759	3759,87	O III	$2s^2 2p 3s^3 P_2 - 2s^2 2p 3p^3 D_3$	13,43
3771	3770,663	H <sub>1</sub>	$R(1/2 - 1/11^2)$	13,41
3798	3797,900	H <sub>9</sub>	$R(1/2 - 1/10^2)$	24,11
3820	3819,959	He I	$2^3 P - 6^3 D$	13,38
3835	3835,387	H <sub>11</sub> ?	$R(1/2 - 1/9^2)$	—
3840,2	—	?	—	—
3868,74	—	?	—	—
3888,96	3888,646	He I	$2^3 S - 3^3 P$	22,92
3935	3889,052	H <sub>8</sub>	$R(1/2 - 1/8^2)$	13,33
3964,8	3933,664	Ca II ?	$4^2 S - 4^2 P_2$	6,08 + 3,14 = 9,22
3967,51	3964,727	He I	$2^1 S - 4^1 P$	23,65
3970,08	3970,075	?	—	—
4009	4009,27	H <sub>6</sub>	$R(1/2 - 1/16^2)$	13,27
4026,2	4026,189	He I	$2^1 P - 7^1 D$	24,22
4064	4064,388	?	$2^3 P - 5^3 D$	23,95
4068,62	—	?	—	—
4076,22	4075,869	O II ?	$2s^2 2p^2 3p^4 D_4 - 2s^2 2p^2 3d^4 F_5$	13,55 + 28,60 = 42,15
4097,3	4097,33	N III	$3^2 S_1 - 3^2 P_2$	14,48 + 29,47 + 30,35 = 74,30
4101,74	4101,738	H <sub>8</sub>	$R(1/2 - 1/16^2)$	13,17
4120,6	4103,40	N III	$3^2 S_1 - 3^2 P_1$	14,48 + 29,47 + 30,34 = 74,29
4144,0	4120,881	He I	$2^3 P - 5^3 S$	23,88
4143,77	4143,77	He I	$2^1 P - 6^1 D$	24,12
4200	4199,87	He II	$4 R(1/2 - 1/11^2)$	24,47 + 53,76 = 78,23

4267,1	4267,27	C II	$3^2 D_{3,2} - 4^2 F$	11,2	+ 20,87 = 32,07
4340,46	4338,71	He II	$4 R(1/4^2 - 1/16^2)$	24,47	+ 53,69 = 78,16
4353	4340,466	He I	$R(1/2^2 - 1/5^2)$	13,00	—
4363,21	4363,5 (ber.)	O III	$2 s^2 2 p^2 1 D_2 - 2 s^2 2 p^2 1 S_0$	13,55	+ 34,90 + 5,33 = 53,78
4388,0	4387,928	He I	$2^1 P - 5^1 D$	23,95	—
4416	4414,888	O II	$2 s^2 2 p^2 3 s^2 P_1 - 2 s^2 2 p^2 3 p^2 D_2$	13,55	+ 26,18 = 39,73
4471,54	4416,974	O II	$2 s^2 2 p^2 3 s^2 P_2 - 2 s^2 2 p^2 3 p^2 D_3$	23,64	—
4541,4	4471,477	He I	$2^3 P - 4^3 D$	24,47	+ 53,54 = 78,01
4571,5	4541,693	He II	$4 R(1/4^2 - 1/16^2)$	—	—
4634,1	4634,17	N III	$3^2 P_1 - 3^2 D_2$	14,48	+ 29,47 + 33,01 = 76,96
4640,9	4640,65	N III	$3^2 P_2 - 3^2 D_3$	13,55	+ 25,58 = 39,13
4649,2	4649,148	O II	$2 s^2 2 p^2 3 s^2 P_3 - 2 s^2 2 p^2 3 p^2 D_4$	24,47	+ 50,82 = 75,29
4688,2	—	O II	—	—	—
4685,81	4685,81	He II	$4 R(1/3^2 - 1/4^2)$	23,50	—
4711,4	—	He I	$2^3 P - 4^3 S$	—	—
4712,6	4713,368	He I	—	—	—
4725,5	—	?	—	—	—
4740,2	—	?	—	—	—
4861,32	4861,327	H $\beta$	$R(1/2^2 - 1/4^2)$	12,70	—
4922,2	4921,929	He I	$2^1 P - 4^1 D$	23,64	—
4958,91	ber. siehe S. 62.	O III	$2 s^2 2 p^2 3 P_1 - 2 s^2 2 p^2 1 D_2$	13,55	+ 34,90 + 2,50 = 50,95
5006,84	ber. siehe S. 62.	O III	$2 s^2 2 p^2 3 P_2 - 2 s^2 2 p^2 1 D_2$	23,64	—
5017	5015,675	He I	$2^1 P - 4^1 D$	24,47	+ 53,10 = 77,57
5411,3	5411,57	He II	$4 R(1/4^2 - 1/16^2)$	—	—
5655	—	?	—	—	—
5737	—	?	—	—	—
5754,8	siehe S. 65.	N II	$2 s^2 2 p^2 1 D_2 - 2 s^2 2 p^2 1 S_0$	14,48	+ 4,03 = 18,51
5875,7	5875,618	He I	$2^3 P - 3^3 D$	22,98	—
6302	—	?	—	—	—
6313	—	?	—	—	—
6364	—	?	—	—	—
6548,1	ber. siehe S. 64.	N II	$2 s^2 2 p^2 3 P_1 - 2 s^2 2 p^2 1 D_2$	14,48	+ 1,89 = 16,37
6562,79	6562,793	H $\alpha$	$R(1/2^2 - 1/3^2)$	12,64	—
6583,6	ber. siehe S. 64.	N II	$2 s^2 2 p^2 3 P_2 - 2 s^2 2 p^2 1 D_2$	14,48	+ 1,89 = 16,37
6677	6678,149	He I	$2^1 P - 3^1 D$	22,98	—
6730	—	?	—	—	—
7009	—	?	—	—	—
7065	7065,1677	He I	$2^3 P - 3^3 S$	22,63	—
7138	—	?	—	—	—
7325	7324 ber.	O II	$2 s^2 2 p^3 D - 2 s^2 2 p^3 P$	13,55	+ 5,00 = 18,55

I. Nebenserie relativ am stärksten heraus. Die II. Nebenserie des Orthoheliums ist bis zum dritten Gliede vorhanden, während Linien der entsprechenden Serie des Parheliums überhaupt nicht beobachtet sind. Dies Intensitätsbild muß zusammenhängen mit den Wahrscheinlichkeiten, mit denen sich ein Elektron bei der Wiedervereinigung mit einem  $\text{He}^+$ -Ion in den verschiedenen Bindungszuständen anlagert.

Schon seit längerer Zeit war bekannt, daß verschiedene der übrigen in den Nebeln auftretenden Linien zusammenfallen mit Linien, die in den Funkenspektren der Elemente C, N und O beobachtet werden. Die Sicherheit, mit der sich diese Identifikation durchführen läßt, ist aber auf eine ganz andere Basis gestellt worden, seitdem diese Spektren in neuerer Zeit sorgfältig vermessen und analysiert worden sind. Denn wenn wir nicht nur wissen, daß eine bestimmte Linie im Spektrum eines Elementes erscheint, sondern auch wissen, wie sie in das Seriensystem eingeordnet ist, so können wir beurteilen, ob ihr Auftreten in der Form wie es betrachtet wird, im Einklange ist mit den aus der Serienordnung folgenden Anregungsbedingungen. Insbesondere läßt sich eine zufällige Wellenlängenübereinstimmung von einer richtigen häufig unterscheiden auf Grund der Prüfung, ob andere Linien, deren Auftreten man, die Richtigkeit der Identifikation vorausgesetzt, auf Grund der Linienzusammenhänge erwarten muß, vorhanden sind oder nicht.

Identifiziert sind teils schon früher, teils neuerdings durch BOWEN<sup>1</sup> folgende Linien aus ihrer Wellenlängenübereinstimmung mit irdischen Spektrallinien:

Die Linie  $\lambda = 4267,1$ . Sie ist nach der von FOWLER<sup>2</sup> gegebenen Analyse das erste Glied der BERGMANN-Serie des C II-Spektrums und sicher die stärkste der im beobachtbaren Spektralgebiet zu erwartenden Linien.

Die Linien 4076, 4416 und 4649 gehören zum O II-Spektrum. Welchen Übergängen in diesem Spektrum sie entsprechen, ist aus der Serienbezeichnung der Tabelle S. 56 u. 57 und aus Abb. 10 ersichtlich, in der wir diese Linien als Übergänge zwischen den Niveaus eingetragen haben. Die Identifizierung dieser Linien ist nicht ganz sicher. Die Linien gehören zwar zu den stärksten des O II-Spektrums. Aber erstens ist die Wellenlängenübereinstimmung nicht glänzend und zweitens sollten, wenn die genannten Linien vorhanden sind, auch noch andere ähnlich starke auftreten. Die Linie 4076,22 würde bei der gegebenen Identifikation zu einer Gruppe (Multiplett) von starken Linien gehören, von der außerdem die annähernd gleich starken Linien  $\lambda = 4072,16$  und  $4069,633$  zu erwarten wären. Vielleicht könnte man die bei  $\lambda = 4068,62$  gelegene Nebellinie mit der letzteren identifizieren, aber  $\lambda = 4072$  ist in

<sup>1</sup> BOWEN, J. S.: *Astrophys. Soc. Pacific* 39, 295. 1927; *Astrophys. Journ.* 67, 1. 1928.

<sup>2</sup> FOWLER, A.: *Proc. of the Roy. Soc. of London (A)* 105, 299. 1924.

den Nebeln nicht beobachtet. Bei  $\lambda = 4416$  liegen die Verhältnisse ähnlich. Wenn die Identifikation richtig ist, so sollte diese Linie ein enges Dublett sein. Man würde außerdem die zu derselben Gruppe gehörigen Linien  $\lambda = 4452,38$  und  $4395,95$  erwarten, die aber nicht vorhanden sind. Neben  $\lambda = 4649$  sollten ähnlich starke Linien auch bei  $\lambda = 4676$ ,  $4661$  und  $4642$  auftreten, die nicht beobachtet sind. Bemerkenswert ist, daß BOWEN die Linie  $\lambda = 4649,2$  nicht dem O II-, sondern dem C III-Spektrum<sup>1</sup> zuordnet und mit dem ersten Gliede der Triplett-hauptserie dieses Spektrums  $\nu = 3^3S_1 - 3^3P_{0,1,2}$  identifiziert. Die Wellenlängen dieses Triplets sind  $\lambda = 4647,40$ ;  $4650,16$  und  $4651,35$ . Die Wellenlängenübereinstimmung ist also nicht gut. Wir möchten daher die Identifikation mit der O II-Linie für wahrscheinlicher halten.

Dem N III-Spektrum<sup>2</sup> werden die Linien  $\lambda = 4097,3$ ;  $4101,73$ ;  $4634,1$  und  $4640,9$  zugeschrieben. Hier ist die Identifizierung ziemlich sicher, denn dies sind tatsächlich die einzigen Linien, die man von diesem Spektrum zu erwarten hat.

Die dem O III-Spektrum zugeschriebenen Linien  $\lambda = 3313$ ;  $3342$ ;  $3445$  und  $3759$  entsprechen in der Tat den stärksten Linien der von FOWLER gegebenen Tabelle dieses Spektrums. Ihre Serieneinordnung ist aus Tabelle S. 56 u. 57 ersichtlich. Auch diese Linien haben wir in Abb. 9 in das Niveauschema eingetragen. Neben  $\lambda = 3445$  könnte man  $\lambda = 3440$  und neben  $\lambda = 3759$  die Linien  $\lambda = 3754,67$ ;  $3774,00$  und  $3791,26$  erwarten, die nicht beobachtet sind, jedoch ist deren Fehlen nicht als ernstlicher Einwand zu betrachten.

Schließlich hat BOWEN die Linien  $\lambda = 3346$  und  $\lambda = 3426,2$  den Spektren O IV und N IV zugeordnet. Diese Spektren sind noch nicht analysiert. Man kann aber auf Grund der Ähnlichkeit homologer Spektren leicht berechnen, daß die einzigen starken Linien dieser Spektren im Wellenlängenbereich von  $3000-7000 \text{ \AA}$  bei  $3440 \pm 100$  und  $3460 \pm 50 \text{ \AA}$  liegen müssen. Da die Linien  $\lambda = 3346$  und  $3426,2$ , aus ihrem Verhalten in den Nebeln zu schließen, hohen Ionisationszuständen der Atome zugeordnet werden müssen, so hat die Annahme von BOWEN einige Wahrscheinlichkeit für sich.

Dagegen scheint es uns unwahrscheinlich, daß die Linie bei  $\lambda = 3935$  mit der K-Linie des Sonnenspektrums identifiziert und also dem ionisierten Kalzium zugeschrieben werden darf. Denn erstens ist die Wellenlängenübereinstimmung schlecht (siehe Tabelle S. 56 u. 57), weiterhin müßte natürlich dann auch die H-Linie  $\lambda = 3968,46$  vorhanden sein, die wohl kaum mit der noch unklassifizierten Linie  $\lambda = 3967,51$  identifiziert werden kann, und drittens würde Ca, wenn es wirklich in den Nebelspektren aufträte, das einzige schwerere Element sein, das dort nachgewiesen wäre. Nun nimmt zwar Ca unter den Elementen insofern eine Sonder-

<sup>1</sup> BOWEN, J. S. u. MILLIKAN, R. A.: Physical review 26, 310, 1925.

<sup>2</sup> BOWEN, J. S.: Ebenda 29, 231, 1927.

stellung ein, als sein Vorkommen im interstellaren Raum aus den „ruhenden Kalziumlinien“ nachgewiesen ist. Nach O. STRUVE<sup>1</sup> scheint aber kein direkter Zusammenhang zu bestehen zwischen den Nebeln und den Gegenden des Himmels, in denen die Kalziumwolken vorkommen.

2. Die „verbotenen“ Nebellinien. Die Linien, deren Auftreten in den Nebeln wir bisher auf Grund der Wellenlängenübereinstimmung mit Linien irdischer Lichtquellen nachgewiesen haben, gehören, abgesehen von den Wasserstofflinien und der He II-Linie  $\lambda = 4686$  durchweg zu den schwächeren der Nebelspektren, während die ganz starken, insbesondere die Hauptnebellinien  $N_1$  und  $N_2$ , die früher dem hypothetischen Element Nebulium zugeschrieben wurden, unerklärt bleiben. Es ist nun aber das Hauptverdienst von BOWEN, gerade für diese Linien eine Deutung gegeben zu haben, die nicht nur auf die Vorgänge in den Nebeln ein völlig neues Licht wirft, sondern auch vom atomphysikalischen Standpunkte ein hervorragendes Interesse beansprucht.

Vorweg muß bemerkt werden, daß es bisher nicht gelungen ist, die Nebellinien in Laboratoriumslichtquellen zu erzeugen. Der Nachweis, daß es sich bei den starken Nebellinien um Linien der Spektren N II, O II und O III handelt, gelingt vielmehr auf folgendem Wege: Es wird gezeigt, daß die Frequenzen der Nebellinien mit der Genauigkeit, die man erwarten kann, übereinstimmen mit den Differenzen der Grundterme dieser Spektren. Da diese Übereinstimmung, wie wir sogleich zeigen werden, kein Zufall sein kann, so kommen wir zu der Vorstellung, daß in den Nebeln Spektrallinien auftreten, die als Übergänge zwischen den Grundzuständen der betreffenden Ionen zu deuten sind. Solche Übergänge sind nach den Auswahlregeln nicht zugelassen. Denn alle diese Grundzustände haben dieselbe Elektronenkonfiguration. Bei einem Übergang von einem Grundzustand zu einem anderen ändert sich also keiner der  $l$ -Werte der einzelnen Elektronen. Da aber nach den Auswahlregeln nur solche Übergänge vorkommen dürfen, für die das  $\Delta l$  mindestens eines Elektrons gleich  $\pm 1$  ist, so sind also solche Übergänge „verboten“ und treten dementsprechend in irdischen Lichtquellen nicht auf. Wenn wir trotzdem auf Grund der zahlenmäßigen Übereinstimmung der berechneten und in den Nebeln beobachteten Wellenlängen ihr Auftreten in den Nebeln behaupten, so werden wir diese Behauptung nur dann für bündig ansehen, wenn sich außerdem ein einleuchtender Grund für dies Verhalten der Atome beibringen läßt. Diesen Grund werden wir in der „BOWENSchen Hypothese“ kennenlernen.

Zunächst wenden wir uns aber dem zahlenmäßigen Nachweis der Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechenbaren Wellenlängen zu. Nach BOWEN sind die beiden grünen Nebellinien als

<sup>1</sup> STRUVE, O.: *Astrophys. Journ.* 65, 163. 1927; 67, 353. 1928.

folgende Übergänge zwischen den Grundtermen des O III-Spektrums zu deuten:

Es entspricht  $N_1 \lambda = 5006,84$  dem Übergange  $\nu = 2s^2 2p^2 {}^3P_2 - 2s^2 2p^2 {}^1D_2$   
 „ „  $N_2 \lambda = 4958,91$  „ „  $\nu = 2s^2 2p^2 {}^3P_1 - 2s^2 2p^2 {}^1D_2$ .

Die Frequenzdifferenz  $\Delta\nu$  der beiden Linien sollte also gleich der Differenz der beiden Grundterme sein, d. h.

$$\Delta\nu = 2s^2 2p^2 {}^3P_1 - 2s^2 2p^2 {}^3P_2.$$

Aus  $N_1 \nu = 19967,1$  folgt  $\Delta\nu = 193 \text{ cm}^{-1}$ .  
 $N_2 \nu = 20160,1$

Die Frequenzdifferenz der Grundterme  $2s^2 2p^2 {}^3P_{0,1,2}$  ist nach BOWEN<sup>1</sup> bekannt aus den extrem ultravioletten Liniengruppen bei  $\lambda = 508; 703$  und  $835 \text{ \AA}$ , die (siehe Abb. 9) Übergängen von den anomalen Zuständen der Konfiguration  $2s 2p^3$  zu den Grundtermen entsprechen. Aus diesen Liniengruppen folgt als Mittelwert für die Aufspaltungen der drei Grundterme (wir lassen im Symbol die Elektronenkonfiguration weg):

$${}^3P_0 - {}^3P_1 = 116 \text{ cm}^{-1}$$

$${}^3P_1 - {}^3P_2 = 193 \text{ cm}^{-1}.$$

Die Übereinstimmung ist also ausgezeichnet. Die Frequenzen der  $N_1$ - und  $N_2$ -Linien selbst lassen sich nicht mit derselben Genauigkeit aus der Differenz der entsprechenden Terme berechnen. Zwar ist der Wert des Termes  $2s^2 2p^2 {}^1D_2$  ziemlich genau bekannt durch die beiden extrem violetten Linien  $\lambda = 395,52$  und  $328,34$  (siehe Abb. 9), die die Lage dieses Grundniveaus relativ zu den genau bekannten höheren Niveaus festlegen. Aus diesen beiden Linien ergibt sich

$$2s^2 2p^2 {}^1D_2 = 424385 \text{ cm}^{-1}.$$

Die Absolutwerte der Grundterme  $2s^2 2p^2 {}^3P_{0,1,2}$  sind entsprechend festgelegt durch die extrem ultravioletten Linien  $\lambda = 374,3$  und  $\lambda = 305,7 \text{ \AA}$  (siehe Abb. 9). Diese Linien sind von BOWEN nur als einfache Linien beobachtet, sollten in Wirklichkeit aber aus je 6 Einzel-  
 linien bestehen entsprechend den nach der Auswahlregel für  $j$  erlaubten Übergängen zwischen je zwei dreifachen Termen. Wir wollen nun den Nachweis der Übereinstimmung zwischen Beobachtung (d. h. Nebellinien) und Berechnung (d. h. Termdifferenzen) nach FOWLER<sup>2</sup> so führen, daß wir die Einordnung der Nebellinien als richtig annehmen und dann berechnen, welche Wellenlängen sich für die Einzellinien der Liniengruppen ergeben, die mit  $\lambda = 374,3$  und  $\lambda = 305,7$  ohne Aufspaltung beobachtet sind.

Aus  $2s^2 2p^2 {}^1D_2 = 424385 \text{ cm}^{-1}$  ergibt sich durch Addition der Frequenzen der Nebellinien

<sup>1</sup> BOWEN, J. S.: Physical review 29, 231. 1927.

<sup>2</sup> FOWLER, A.: Proc. of the Roy. Soc. of London (A) 117, 322. 1928.



$$2s^2 2p^2 {}^3P_2 = 444\,352$$

$$2s^2 2p^2 {}^3P_1 = 444\,545 \quad 193$$

und aus der bekannten Frequenzdifferenz  ${}^3P_0 - {}^3P_1 = 116$

$$2s^2 2p^2 {}^3P_0 = 444\,661.$$

Dies sind die Werte, die wir in Tabelle S. 44 u. 45, auf dem vorstehenden Wege berechnet, eingetragen haben.

Wir können nun die Frequenzen und Wellenlängen der Linien berechnen, die den Übergängen

$$\nu = 2s^2 2p^2 {}^3P_{012} - 2s^2 2p 3s {}^3P_{012}$$

$$\nu = 2s^2 2p^2 {}^3P_{012} - 2s^2 2p 3d {}^3D_{123}$$

entsprechen. Wir stellen das Resultat in folgender Tabelle zusammen:

		$2s^2 2p^2$		
		${}^3P_2$	${}^3P_1$	${}^3P_0$
		444 352 - 193 - 444 545 - 116 - 444 661		
$2s^2 2p 3s$	${}^3P_0 = 177\,336$ 118		267 209 $\lambda 374,239 (27)$	
	${}^3P_1 = 177\,218$ 257	267 134 $\lambda 374,344 (34)$	267 327 $\lambda 374,074 (20)$	267 443 $\lambda 373,911 (27)$
	${}^3P_2 = 176\,961$	267 391 $\lambda 373,984 (100)$	267 584 $\lambda 373,714 (34)$	Mittelwert ber.: $\lambda = 374,02$ beob.: $\lambda = 374,3$
$2s^2 2p 3d$	${}^3D_1 = 117\,366$ 49	326 986 $\lambda 305,824 (1)$	327 179 $\lambda 305,643 (18)$	327 295 $\lambda 305,535 (24)$
	${}^3D_2 = 117\,317$ 74	327 035 $\lambda 305,778 (18)$	327 228 $\lambda 305,597 (54)$	
	${}^3D_3 = 117\,243$	327 109 $\lambda 305,708 (100)$		Mittelwert ber.: $\lambda = 305,66$ beob.: $\lambda = 305,7$

In der Tabelle stehen die berechneten Frequenzen und darunter die Wellenlängen der Linien. In Klammern hinter den Wellenlängen stehen die Intensitäten, die man nach den Intensitätsgesetzen zu erwarten hat, wobei die Intensität der stärksten Linie jeweils willkürlich gleich 100 gesetzt ist. Die unter Berücksichtigung dieser Intensitäten berechneten Mittelwerte der Wellenlänge stimmen nun, wie man sieht, überraschend gut mit den beobachteten Werten der Wellenlängen überein. Wenn man bedenkt, daß die Wellenlängenmessungen in diesem extrem ultravioletten Gebiet sehr schwierig sind, so muß man die Abweichungen als völlig innerhalb der Fehlergrenze liegend bezeichnen.

Die Differenz der beiden Grundterme  $2s^2 2p^2 {}^1D_2$  und  $2s^2 2p^2 {}^1S_0$  ergibt sich aus der Frequenzdifferenz der drei Liniengruppen (siehe Abb. 9):

1. 328,34 und 355,06; 2. 395,52 und 434,91; 3. 525,79 und 597,82 Å  
 Als Mittelwert aus diesen drei Gruppen ergibt sich

$$2s^2 2p^2 {}^1D_2 - 2s^2 2p^2 {}^1S_0 = 22911 \text{ cm}^{-1}.$$

Die Frequenz der starken Nebellinie bei  $\lambda = 4363,21$  ist

$$\nu = 22912,5 \text{ cm}^{-1}.$$

Aus dieser Übereinstimmung muß man schließen, daß diese Nebellinie durch den Übergang zwischen den beiden Ionenzuständen entsteht.

In Abb. 11 veranschaulichen wir nochmals besonders, wie die drei Nebellinien  $N_1$ ,  $N_2$  und  $\lambda = 4363,21$  als Übergänge zwischen den fünf Grundzuständen des O III-Spektrums entstehen.

Ähnliche Verhältnisse erwarten und finden wir beim N II-Spektrum. Nach BOWEN sind die roten Nebellinien  $\lambda = 6585,6$  und  $6548,1$  im N II-Spektrum das Analogon zu den Linien  $N_1$  und  $N_2$  im O III-Spektrum. Zunächst sollte also die Frequenzdifferenz dieser Linien wieder gleich der Frequenzdifferenz der Grundterme  ${}^3P_2$  und  ${}^3P_1$  sein.

Es ist

$$\begin{aligned} \text{für } \lambda = 6585,6 & \quad \nu = 15184,8 \\ \text{für } \lambda = 6548,1 & \quad \nu = 15267,4 \\ \text{also } \Delta\nu & = 82,6 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

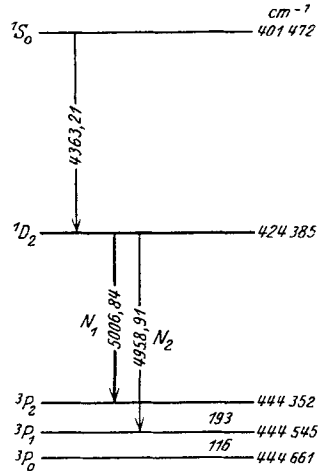


Abb. 11. Die Grundniveaus des O III-Spektrums.

Aus BOWENS<sup>1</sup> extrem ultravioletten Linien, insbesondere den Liniengruppen bei  $\lambda = 645, 672, 916$  und  $1085$  Å (siehe Abb. 9), folgt

$$\begin{aligned} {}^3P_0 - {}^3P_1 & = 49,6 \text{ cm}^{-1} \\ {}^3P_1 - {}^3P_2 & = 83,1 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

Die Übereinstimmung ist also wieder sehr gut. Auch die Absolutwerte der  ${}^3P_{0,1,2}$ -Grundterme lassen sich berechnen mit Hilfe der von BOWEN angegebenen extrem ultravioletten Liniengruppen. Man erhält nach FOWLER und FREEMAN (siehe Tabelle S. 44 u. 45):

$$\begin{aligned} 2s^2 2p^2 {}^3P_2 & = 238716 & 83 \\ 2s^2 2p^2 {}^3P_1 & = 238799 & 50 \\ 2s^2 2p^2 {}^3P_0 & = 238849. \end{aligned}$$

Setzen wir die Einordnung der roten Nebellinien nach BOWEN als richtig voraus, so können wir daraus den Wert

$$2s^2 2p^2 {}^1D_2 = 223531$$

<sup>1</sup> BOWEN, J. S.: Physical review 29, 239. 1927.

berechnen. Die Richtigkeit dieser Zuordnung prüfen wir, indem wir die Wellenlängen der den folgenden Übergängen entsprechenden Linien berechnen

$$\begin{aligned} \nu &= 2s^2 2p^2 \text{}^1D_2 - 2s^2 2p 3s \text{}^1P_1 = 223531 - 89658 \\ &= 133873 \qquad \lambda_{\text{ber}} = 746,98 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \nu &= 2s^2 2p^2 \text{}^1D_2 - 2s^2 2p 3d \text{}^1P_1 = 223531 - 51754 \\ &= 171777 \qquad \lambda_{\text{ber}} = 582,15. \end{aligned}$$

Beobachtet sind von FOWLER und SELWYN zwei Linien bei (siehe Abb. 9)

$$\begin{aligned} \lambda_{\text{beob}} &= 746,97 \text{ \AA} \\ \lambda_{\text{beob}} &= 582,16 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Dies kann also als ausgezeichnete Bestätigung der BOWENSchen Deutung der roten Nebellinien betrachtet werden.

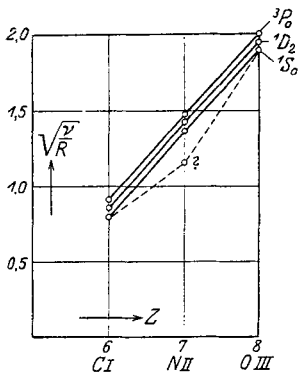


Abb. 12. MOSELEY-Diagramm für die Grundterme der Spektren CI, NII und OIII.

FOWLER und FREEMAN, die übrigens auch von FOWLER selbst anerkannt werden. Das vollständige Herausfallen dieses Termwertes tritt besonders auffällig in die Erscheinung, nachdem nunmehr außer dem O III-Spektrum auch das homologe CI-Spektrum analysiert worden ist. In diesem (siehe Abb. 8) liegt der  $\text{}^1S_0$ -Term durchaus so, wie man ihn nach Analogie mit dem O III-Spektrum erwarten sollte. Dies tritt deutlich in Erscheinung, wenn wir das MOSELEY-Diagramm für die Grundterme der Spektren CI, NII und OIII zeichnen. In Abb. 12 ist in der üblichen Weise  $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$  in Abhängigkeit von  $Z$  aufgetragen. Für die Terme  $\text{}^3P_0$  und  $\text{}^1D_2$  ergeben sich, wie man es erwartet, parallele Geraden und auch für den  $\text{}^1S_0$ -Term liegen die Punkte für CI und OIII ganz normal. Dagegen würde der von FOWLER und FREEMAN gegebene Term  $\text{}^1S_0$  des NII-Spektrums den mit?

Man sollte nun erwarten, eine der Nebellinie  $\lambda = 4363,21$  des OIII-Spektrums analoge Linie des NII-Spektrums in den Nebeln zu finden. Im NII-Spektrum besteht nun aber nach der Termordnung von FOWLER und FREEMAN insofern eine Anomalie, als der Term  $2s^2 2p^2 \text{}^1S_0$  wesentlich höher liegt, als man erwarten sollte. Wäre diese Einordnung richtig (siehe Tabelle S. 44 u. 45 und in Abb. 9 den höheren  $2 \text{}^1S_0$ -Punkt), so würde die  $\lambda = 4363,21$  analoge Linie des NII-Spektrums mit einer Wellenlänge von etwa  $1310 \text{ \AA}$  ins nicht beobachtbare Ultraviolett fallen. Es bestehen nun aber ernstliche Bedenken gegen die Bestimmung des Termwertes  $2s^2 2p^2 \text{}^1S_0 = 147119 \text{ cm}^{-1}$  durch

versehenen Punkt ergeben, der, wie man sieht, völlig herausfällt. Es liegt nun nahe, den Term von FOWLER und FREEMANN als falsch zu betrachten, den vermutlich richtigen Wert des  ${}^1S_0$ -Termes aus dem MOSELEY-Diagramm schätzungsweise zu berechnen und zu prüfen, ob er sich durch Linien des N II-Spektrums stützen läßt. Dies haben FOWLER und SELWYN versucht, aber bei  $\lambda =$  etwa 860 ÅE, wo nun eine Linie des N II-Spektrums liegen müßte, keine Linie finden können. Trotz dieses Fehlschlages scheint es ausgeschlossen, daß der  ${}^1S_0$ -Term des N II-Spektrums eine Anomalie aufweist. Man kann nun fragen, ob sich nicht bei normaler Lage des  ${}^1S_0$ -Termes eine Nebellinie angeben läßt, die ihrer Wellenlänge und Intensität nach das Analogon zur Nebellinie 4363,21 des O III-Spektrums bilden könnte. Als einzige Linie kommt hierfür  $\lambda = 5754,8$  in Frage. Nimmt man an, daß diese Linie dem Übergang

$$\nu = 2s^2 2p^2 {}^1D_2 - 2s^2 2p^2 {}^1S_0$$

des N II-Spektrums entspricht, so berechnet sich daraus der Wert

$$2s^2 2p^2 {}^1S_0 = 206159 \text{ cm}^{-1}.$$

Daraus erhält man  $\sqrt{\frac{\nu}{R}} = 1,371$  und im MOSELEY-Diagramm (Abb. 12) den Punkt, der genau auf der ausgezogenen Geraden für die  ${}^1S_0$ -Terme liegt.

Es spricht also vieles für diese Zuordnung, dieselbe bleibt aber natürlich unsicher, solange nicht extrem ultraviolette Linien des N II-Spektrums gefunden sind, die diesen Wert des  ${}^1S_0$ -Termes bestätigen. Die stärkste von ihnen sollte bei  $\lambda = 858,35$  ÅE liegen.

Im Niveauschema der Abb. 13 veranschaulichen wir nochmals, wie die Nebellinien des N II-Spektrums durch Übergänge zwischen den fünf Grundniveaus entstehen.

Schon auf Grund eines noch recht unvollständigen Materials ist von BOWEN die Vermutung ausgesprochen worden, daß bestimmte Nebellinien als Übergänge zwischen den Grundniveaus  ${}^4S_2$ ,  ${}^2D_{23}$ ,  ${}^2P_{12}$  des O II-Spektrums zu deuten sind.

Diese Vermutung läßt sich jetzt, nachdem die Analyse dieses Spektrums durch CROZE und MIHUL sowie RUSSELL wesentlich vervollständigt ist, sehr viel genauer prüfen, wobei sich eine ausgezeichnete Bestätigung ergibt. BOWEN vermutete, daß die beiden starken ultravioletten Linien der Nebelspektren  $\lambda = 3726,11$  und  $3728,91$  den Übergängen

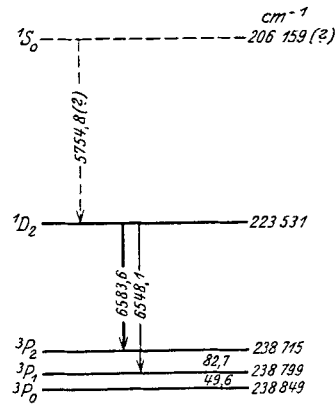


Abb. 13. Die Grundniveaus des N II-Spektrums.

$$\begin{aligned} \text{und} \quad \nu &= 2s^2 2p^3 {}^4S_2 - 2s^2 2p^3 {}^2D_2 \\ \nu &= 2s^2 2p^3 {}^4S_2 - 2s^2 2p^3 {}^2D_3 \end{aligned}$$

entsprechen. Aus den Wellenlängen folgt

$$\begin{aligned} \text{für } \lambda &= 3726,11 & \nu &= 26830,15 & \Delta\nu \\ \text{für } \lambda &= 3728,91 & \nu &= 26810,45 & 19,7. \end{aligned}$$

Aus der Tabelle S. 52 u. 53 berechnet man leicht

$$\begin{aligned} {}^4S_2 - {}^2D_2 &= 26837,3 & \Delta\nu \\ {}^4S_2 - {}^2D_3 &= 26817,5 & 19,8. \end{aligned}$$

Die Frequenzdifferenz stimmt also ausgezeichnet, dagegen sind aber die Absolutwerte der berechneten Frequenzen um  $7,1 \text{ cm}^{-1}$  größer als die beobachteten. Diese Unstimmigkeit ist aber durchaus verständlich, wenn man bedenkt, daß die Werte der Grundterme aus der Messung extrem ultravioletter Liniengruppen folgen. Der Wert des Grundtermes  ${}^4S_2$  folgt z. B. (siehe Abb. 10) aus den Wellenlängen der von BOWEN gemessenen Linien  $\lambda = 539,873$ ;  $539,524$  und  $539,067$ . Die Differenz von  $7,1 \text{ cm}^{-1}$  würde verschwinden, wenn wir annehmen, daß die Wellenlängen dieser drei Linien um  $0,025 \text{ \AA}$  zu klein gemessen sind. Dies liegt durchaus innerhalb der möglichen Fehlergrenzen der Wellenlängenbestimmung in diesem Spektralbereich.

Aus der Termtable S. 52 u. 53 berechnet man für die Frequenzdifferenzen

$$\begin{aligned} \nu &= 2s^2 2p^3 {}^2D_2 - 2s^2 2p^3 {}^2P_1 = 13635,2 & \lambda &= 7332 \\ \nu &= 2s^2 2p^3 {}^2D_2 - 2s^2 2p^3 {}^2P_2 = 13630,7 & \lambda &= 7335 \\ \nu &= 2s^2 2p^3 {}^2D_3 - 2s^2 2p^3 {}^2P_2 = 13650,5 & \lambda &= 7324. \end{aligned}$$

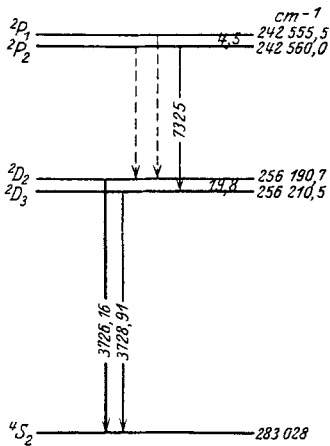


Abb. 14. Die Grundniveaus des O II-Spektrums.

Eine Nebellinie liegt bei  $\lambda = 7325$  und ist also wohl sicher mit der berechneten Linie  $\lambda = 7324$  identisch. Man sollte natürlich erwarten, daß auch die beiden anderen theoretisch vorausgesagten Linien in den Nebeln auftreten. Bei der Schwierigkeit der Beobachtungen in diesem Spektralgebiet kann es aber nicht wundernehmen, daß diese Linien bisher nicht beobachtet sind.

In Abb. 14 stellen wir in einem Niveauschema nochmals dar, wie die verbotenen Nebellinien des O II-Spektrums entstehen.

Eine sehr erfreuliche Bestätigung für die im vorstehenden gegebene Identifizierung der Nebellinien ergibt sich aus den Beobachtungen von WRIGHT über die relativen Intensitäten der Nebellinien. Obwohl die absoluten Intensitäten der Linien in den ver-

schiedenen Nebeln sehr stark schwanken, ergibt sich, daß die Intensitätsverhältnisse bestimmter Liniengruppen konstant sind. WRIGHT hat folgende sechs Gruppen mit konstantem Intensitätsverhältnis angegeben.

I	II	III	IV	V	VI
3313 O III	3346 O IV (?)	3726 O II	3869 ?	4069 ?	4059 O III
3343 O III	3426 N IV (?)	3729 O II	3967 ?	5755 N II (?)	5007 O III
3445 O III				6548 N II	
				6584 N II	

Man erkennt nun deutlich, daß nach der neuen Identifizierung (die natürlich WRIGHT noch nicht bekannt war) die zu einer Gruppe zusammengeschlossenen Linien auch demselben Spektrum angehören. Eine Ausnahme macht lediglich die Gruppe II, aber hier ist die Identifizierung ja auch noch sehr unsicher und außerdem ist es durchaus denkbar, daß bei beiden Linien 3346 und 3426 ein nahezu konstantes Intensitätsverhältnis zeigen, da sie beide sehr hohen Ionisationszuständen entsprechen. Für die noch ausstehende Identifizierung der Linien der Gruppe IV dürfte diese Beobachtung von Wichtigkeit sein. Die Tatsache, daß in Gruppe V die von uns dem N II zugeschriebene Linie 5754,8 zusammensteht mit den beiden sicher identifizierten Linien 6548 und 6584 darf wohl als Bestätigung der von uns gegebenen Zuordnung aufgefaßt werden.

Aber auch die relativen Intensitäten der Linien, die zu einer Gruppe gehören, sind im Einklange mit dem, was man auf Grund der Theorie zu erwarten hat. Eine Prüfungsmöglichkeit ergibt sich zunächst für die Intensitätsverhältnisse der verbotenen Linien  $N_1$  und  $N_2$  einerseits und  $\lambda = 6584$  und  $6548$  andererseits, die ja homologen Übergängen in den Spektren O III und N II entsprechen. Nach der zuerst von SOMMERFELD auf Grund des empirischen Materials abgeleiteten qualitativen Intensitätsregel sollen innerhalb einer Gruppe von Linien, die den verschiedenen nach der Auswahlregel für  $j$  zugelassenen Übergängen zwischen zwei Niveaugruppen entsprechen, diejenigen Linien am stärksten sein, für die die Änderung  $\Delta j$  übereinstimmt mit der für alle Linien einer solchen Gruppe gleichen Änderung  $\Delta l$ . Diese Regel gilt auch noch für den Fall, daß das  $\Delta l$  einem verbotenen Übergange entspricht und z. B. wie in unserem Falle gleich 0 ist. Nach dieser Regel sollten also die Linien am stärksten sein, für die auch  $\Delta j = 0$  ist. In der Tat sind die Linien  $N_1$   $\lambda = 5006,84$  und  $\lambda = 6585,6$  stärker als  $N_2$   $\lambda = 4958,91$  und  $\lambda = 6548,1$ , den ersteren entspricht, wie man sich an Hand der Abb. 11 und 13 leicht überzeugt,  $\Delta j = 0$ , den letzteren  $\Delta j = 1$ . Die Linien, die den Übergängen  $\nu = {}^3P_0 - {}^1D_2$  entsprechen würden, treten nicht auf. Sie sind wegen  $\Delta j = 2$  nach der Auswahlregel für  $j$  verboten. Diese Regel behält also hier ihre Gültigkeit, während die für  $l$  durchbrochen wird. Dagegen sehen wir aus dem Auftreten der Linien  $\lambda = 4363,21$  und  $5754,8$ , die den Übergängen  $\nu = {}^1D_2 - {}^1S_0$

entsprechen und für die  $\Delta j = -2$  ist, daß auch die Auswahlregel für  $j$  durchbrochen werden kann. Daß das in einem Falle eintritt und im anderen vorher erwähnten nicht, liegt offensichtlich daran, daß es sich in einem Falle, wo die Auswahlregel für  $j$  durchbrochen wird, um einen Übergang zwischen zwei einfachen Singulett-niveaus handelt, wo keine Auswahl zwischen mehreren Übergängen besteht, während im anderen Falle eine solche Auswahl besteht und dann natürlich nur die Übergänge auftreten, die relativ am wahrscheinlichsten sind.

Analog liegen die Verhältnisse bei den O II-Linien  $\lambda = 3726,16$  und  $3728,91$ . Wie Abb. 14 zeigt, ist nach der SOMMERFELDSchen Regel zu erwarten, daß  $\lambda = 3726,16$  entsprechend  $\Delta j = 0$  stärker ist als  $\lambda = 3728,91$  für  $\Delta j = 1$  ist. Dies entspricht auch den Beobachtungen, wenngleich dieselben nicht sehr sicher sind, da es schwierig ist, die beiden benachbarten Linien zu trennen.

Es liegt nun nahe, auch die quantitativen Intensitätsregeln von ORNSTEIN, BURGER und DORGELO auf die vorliegenden Fälle anzuwenden. Setzen wir die Anwendbarkeit der sogenannten Summenregeln voraus, so sollten sich die Intensitäten von  $N_1$  zu  $N_2$  und von  $6583,62$  zu  $6548$  wie die Werte  $2j + 1$  der Endzustände, also wie  $3:2$  verhalten. Die Beobachtungen ergeben als Mittelwert aus Tabelle S. 20ff., wie schon auf S. 19 erwähnt, den Wert  $2:1$ , wogegen CAMPBELL und MOORE  $10:3$  angeben. Während der erstere Wert sich mit dem theoretischen noch vereinbaren ließe, wäre der zweite mit ihm unvereinbar. Nun bestehen andererseits berechtigte Bedenken, ob es gestattet ist, hier die Summenregeln zur Berechnung der Intensitätsverhältnisse anzuwenden. Daß dieselben noch für verbotene Übergänge gelten, ist zwar von ORNSTEIN und BURGER<sup>1</sup> sowie von TAYLOR<sup>2</sup> nachgewiesen worden. Aber im vorliegenden Falle handelt es sich außerdem noch um einen Übergang zwischen einem Singulett- und Triplettssystem bzw. für O II zwischen einem Dublett- und Quartettsystem. Hier können, wie L. S. ORNSTEIN und H. C. BURGER<sup>3</sup> gezeigt haben, Fälle eintreten, in denen die Summenregeln nicht mehr gelten. In dem Verdacht, daß dieser Fall vorliegt, werden wir bestärkt, wenn wir feststellen, daß sich im Falle des O II für das Intensitätsverhältnis von  $\lambda = 3726,16$  zu  $\lambda = 3728,91$  aus der Summenregel der Wert  $2:3$  ergibt, im Gegensatz zur SOMMERFELDSchen Regel wie auch zur Beobachtung.

Zusammenfassend können wir zur Frage der Identifizierung der Nebellinien sagen, daß durch die Entdeckung BOWENS sämtliche starke Linien der Nebelspektren (mit Ausnahme von  $\lambda = 3868,74$ ) und zahl-

<sup>1</sup> ORNSTEIN, L. S. und BURGER, H. C.: Naturwissenschaften 15, 670. 1927.

<sup>2</sup> TAYLOR, J.: Philosoph. Mag. 5, 166. 1928.

<sup>3</sup> ORNSTEIN, L. S. und BURGER, H. L.: Zeitschr. f. Physik 40, 403. 1926. Herr Prof. ORNSTEIN hatte die Liebenswürdigkeit, uns brieflich seine Ansicht über diesen Fall mitzuteilen, die wir in obigen Ausführungen wiedergeben.

reiche schwache Linien ihrem Ursprunge nach gedeutet sind. Ungeklärt bleibt jetzt nur noch der Ursprung von  $\lambda = 3868,74$  und weniger schwacher Linien. Es kann aber kein Zweifel bestehen, daß auch diese Linien sich in ähnlicher Weise werden deuten lassen, wie es bei den anderen nunmehr möglich ist. Man wird erwarten, daß sich auch diese Linien den Spektren der leichten Elemente werden zuordnen lassen. In dieser Hinsicht bleiben auch noch mannigfaltige Möglichkeiten offen; denn wenn auch die Erforschung dieser Spektren schon große Fortschritte gemacht hat, so ist dieselbe doch noch keineswegs zu einem Abschluß gekommen.

### E. Die BOWENSche Hypothese zur Erklärung des Auftretens der „verbotenen“ Linien in den Nebeln.

1. Die physikalischen Grundlagen für die BOWENSche Hypothese. Wir wollen uns nun der Frage zuwenden, wie das Auftreten der „verbotenen“ Linien in den Nebeln zu erklären ist. Das Auftreten von „verbotenen“ Linien, d. h. von solchen Linien, deren Auftreten mindestens einer der Auswahlregeln widerspricht, ist in irdischen Lichtquellen eine schon seit längerer Zeit bekannte Erscheinung. Insbesondere sind in zahlreichen Spektren verbotene Linien beobachtet, die einer Durchbrechung der Auswahlregel für  $l$  entsprechen. In Helium sind z. B. ganze Serien von Linien gefunden, die den Termkombinationen

$$\begin{aligned} \nu &= 2s - ms & \Delta l &= 0 \\ \nu &= 2p - mp & \Delta l &= 0 \\ \nu &= 2s - md & \Delta l &= 2 \\ \nu &= 2p - mf & \Delta l &= 2 \end{aligned}$$

entsprechen. Diese Linien treten aber im allgemeinen nur dann auf, wenn die leuchtenden Atome sich in starken elektrischen Feldern befinden. Vom Standpunkte der Atomtheorie ist das Auftreten solcher Linien infolge der auf das Atom wirkenden elektrischen Kräfte durchaus verständlich. Zunächst läge nun die Vermutung nahe, daß das Auftreten der verbotenen Linien in den Nebeln im Zusammenhange stände mit dem Vorhandensein von elektrischen Feldern. Diese Hypothese, die neuerdings von M. SAHA<sup>1</sup> vermutungsweise geäußert worden ist, muß aber entschieden abgelehnt werden. Denn in den Nebeln können keine merklichen elektrischen Felder vorhanden sein. Etwa vorhandene Felder könnten doch nur von Ionen herrühren. Bei den kleinen Dichten in den Nebeln sind aber die Abstände der Ionen voneinander so groß, daß diese Felder keine Rolle spielen können. Und wenn sie vorhanden wären, so müßten sie sich in einer Verbreiterung der gegen elektrische Felder sehr empfindlichen BALMER-Linien bemerkbar machen, die aber nicht beobachtet ist.

<sup>1</sup> SAHA, M.: Nature 121, 418. 1928.



Es ist aber auch durchaus möglich, ohne die Annahme elektrischer Felder auszukommen. Wir kennen nämlich auch in irdischen Lichtquellen „verbotene“ Linien, die zwar schwach im Vergleich zu den normalen Linien, aber unter Anregungsbedingungen auftreten, die das Vorhandensein von elektrischen Feldern völlig ausschließen. Den krassesten Fall in dieser Hinsicht sehen wir in einer Beobachtung von WOOD<sup>1</sup>, der die wegen Durchbrechung der Auswahlregel<sup>2</sup> für  $j$  „verbotene“ Quecksilberlinie  $\lambda = 2655,8 \text{ \AA}$   $\nu = 1^1S_0 - 2^3P_0$  (RUSSEL-SANDERSSCHE Symbole mit empirischen Laufzahlen statt Hauptquantenzahlen) in Fluoreszenz beobachtete. Zwar ist das mehr oder weniger starke Auftreten dieser Linie, abgesehen von dem notwendigen (und in seiner Wirkung verständlichen) Zusatz von einigen Millimeter Stickstoff, von Bedingungen (Vorhandensein von Wasserdampf) abhängig, die bisher nicht völlig durchsichtig sind<sup>3</sup>, aber das eine ist sicher, daß das Auftreten dieser Linie beobachtet ist unter Bedingungen, bei denen elektrische Felder nicht vorhanden sein konnten. Als weiteres Beispiel möchten wir den Fall des Bleibogenspektrums anführen. Die Struktur dieses Spektrums ist völlig analog zu der der Spektren CI, NII und OIII, weil auch das Pb-Atom vier Valenzelektronen in der äußersten Schale besitzt. Insbesondere treten auch in diesem Spektrum die fünf Grundterme

$$^1S_0 \quad ^1D_2 \quad ^3P_{0,1,2}$$

der Elektronenkonfiguration  $6s^2 6p^2$  auf, deren relative Lage genau so ist wie bei den Spektren CI, NII und OIII. K. SUR<sup>4</sup> hat nun zwei Linien des Pb-Bogenspektrums, nämlich  $\lambda = 7330,12$  und  $4618,21$  als verbotene Übergänge zwischen diesen Grundtermen gedeutet, und zwar entspricht

$$\lambda = 7330,3 \quad \nu = ^3P_1 - ^1D_2$$

und

$$\lambda = 4618,21 \quad \nu = ^3P_1 - ^1S_0$$

Die erste Linie ist also das vollständige Analogon zur  $N_2$ -Linie des OIII-Spektrums (das Analogon zu  $N_1$  ist nicht beobachtet, weil diese Linie ins Ultrarote fällt), zur zweiten Linie fehlt das Analogon in den Nebelspektren, weil die dieser Kombination entsprechenden Linien in den Spektren von NII und OIII in das nicht erreichbare Ultraviolett fallen. Wenigstens die zweite dieser Bleilinen  $\lambda = 4618$  ist nun von GIESELER und GROTRIAN<sup>5</sup> in einer elektrischen Entladung beobachtet worden, in der zwar natürlich elektrische Felder vorhanden waren, aber

<sup>1</sup> WOOD, R. W.: Philosoph. mag. 4, 466, 1927.

<sup>2</sup> Die Auswahlregel für  $j$  ist noch durch den Zusatz zu ergänzen, daß für  $j_1 = j_2 = 0$  auch der Übergang mit  $\Delta j = 0$  verboten ist.

<sup>3</sup> Anm. b. d. Korr.: Vgl. hierzu die Arbeit von R. W. WOOD u. E. GAVIOLA: Philosoph. mag. 6, 271, 1928.

<sup>4</sup> SUR, N. K.: Philosoph. mag. 2, 640, 1926.

<sup>5</sup> GIESELER, H. und GROTRIAN, W.: Zeitschr. f. Physik 34, 374, 1925.

doch von wesentlich geringerer Stärke, als man sie sonst zur Erzeugung verbotener Linien anwenden muß.

Wir wollen auf Grund dieser Tatsachen nun zwar nicht behaupten, daß das Vorhandensein sehr starker Felder ohne jeden Einfluß auf das Auftreten solcher verbotener Linien wie die Nebellinien und die erwähnten Hg- und Pb-Linien ist, kommen aber jedenfalls zu dem Schlusse, daß das Vorhandensein elektrischer Felder keine notwendige Vorbedingung für ihr Erscheinen sein kann.

Die richtige Erklärung kommt vielmehr aus ganz anderer Richtung. Charakteristisch für die „verbotenen“ Nebellinien, wie auch für die genannten Hg- und Pb-Linien ist, daß die Anfangszustände der Emission „metastabil“ sind. Metastabil nennt man bekanntlich solche Anregungszustände eines Atomes oder Ions, von denen aus kein mit Emission einer nach den Auswahlregeln zugelassenen Emissionslinie verbundener Übergang zu Zuständen kleinerer Energie möglich ist. In diesem Sinne sind mit Ausnahme des Normalzustandes sämtliche Grundzustände der Spektren N II, O III und O II metastabil und die starken Nebellinien  $N_1$ ;  $N_2$ ; 4363,21; 6583,6; 6548,1; 5754,8 (?); 3726,16; 3728,91 und 7325 sind also sämtlich von metastabilen Anfangszuständen ausgehende, verbotene Spektrallinien.

Der wesentliche Unterschied zwischen einem gewöhnlichen Anregungszustande und einem metastabilen Zustande liegt bekanntlich in der Lebensdauer. Während die mittlere Lebensdauer der ersteren von der Größenordnung  $10^{-7}$ — $10^{-8}$  sek ist, wie man aus vielen Experimenten weiß, sind die metastabilen Zustände wesentlich langlebiger. Es würde zu weit führen, wenn wir auf die Arbeiten, die sich mit der Bestimmung der Lebensdauer der metastabilen Atome beschäftigen, hier näher eingehen wollten. Es sei nur so viel gesagt, daß die maximalen Lebensdauern, die für metastabile Zustände experimentell direkt nachgewiesen worden sind, von der Größenordnung  $\frac{1}{100}$  Sek. sind. Diese Zeiten stellen aber nicht die wirklichen Lebensdauern dar, die ein metastabiles Atom haben würde, wenn es sich, isoliert von allen äußeren Einflüssen, im leeren Raume befinden würde. Diese Zeiten sind vielmehr immer dadurch bestimmt und begrenzt, daß das metastabile Atom entweder durch die Wirkung von Zusammenstößen mit anderen Atomen, Molekülen bzw. den Wänden des Gefäßes zum Zerfall, d. h. strahlungsloser Energieabgabe gebracht oder durch diese Stöße bzw. die Absorption von Licht in energiereichere, instabile Zustände verwandelt wird. BOWEN hat sich nun die Frage gestellt: Was wird aus einem metastabilen Atom, wenn tatsächlich alle äußeren Störungen von ihm ferngehalten werden? Die richtige Antwort sieht BOWEN in der folgenden Behauptung, die wir die „BOWENSche Hypothese“ nennen wollen: Ein völlig ungestörtes metastabiles Atom lebt nicht unendlich lange. Auch seine Lebensdauer ist dadurch begrenzt, daß es nach einer bestimmten Zeit *spontan unter Emis-*

sion einer verbotenen Linie in einen Zustand kleinerer Energie übergeht. Nach BOWEN folgt dann die Erklärung für das Auftreten der verbotenen Linien in den Nebeln einfach aus der weiteren Behauptung: In den Nebeln sind die physikalischen Bedingungen so, daß die metastabilen Ionen bis zum Einsetzen der spontanen Emission ungestört bleiben.

Wenn wir diese Behauptung prüfen wollen, so müssen wir zunächst fragen, ob sich irgendwelche Angaben über die vermutliche Größe dieser Zeiten bis zum Eintritt der spontanen Emission machen lassen. Dazu sei folgendes gesagt:

Nach BOWEN<sup>1</sup> besteht zwischen normalen angeregten Atomen und metastabilen Atomen kein prinzipieller Unterschied mehr, sondern nur noch ein gradueller hinsichtlich der Lebensdauer. Wir können also auch für ungestörte metastabile Atome eine mittlere Lebensdauer  $\tau$  derart definieren, daß die Zahl  $N$  der völlig ungestört gedachten metastabilen Atome, die nach einer Zeit  $t$  noch vorhanden ist, gegeben ist durch

$$N = N_0 e^{-\frac{t}{\tau}},$$

wobei  $N_0$  die Zahl zur Zeit  $t = 0$  bedeutet und angenommen ist, daß keine neuen metastabilen Atome mehr während dieser Zeit erzeugt werden. Wie groß diese Zeiten  $\tau$  sind, wissen wir heute noch nicht genau. Man darf wohl annehmen, daß die Zeiten  $\tau$  für verschiedene metastabile Atome sehr verschieden sein werden, so daß sich vielleicht sogar ein kontinuierlicher Übergang ergibt von den Lebensdauern der normalen angeregten Atome, die von der Größenordnung  $10^{-7}$ — $10^{-8}$  sek sind, zu den sicher sehr viel längeren Lebensdauern der metastabilen Ionen, die in den Nebeln eine hervorragende Rolle spielen. Da die von letzteren ausgehenden verbotenen Linien in irdischen Lichtquellen nie beobachtet sind, so können wir schließen, daß die Lebensdauern dieser metastabilen Ionen sicher noch größer sind als die solcher metastabilen Atome, für die die von ihnen ausgehenden verbotenen Linien in irdischen Lichtquellen beobachtbar sind. Die unseres Wissens längste Lebensdauer ergibt sich aus irdischen Experimenten für den metastabilen Zustand  $2^3P_2$  des Hg-Atomes, der den Anfangszustand für die verschiedentlich in Emission beobachtete verbotene Hg-Linie  $\lambda = 2269,80 \text{ \AA}$ ,  $\nu = 1^1S_0 - 2^3P_2$  bildet, zu etwa 1 Sek. Diese Zeit folgt zwar nicht aus direkten Beobachtungen, sondern auf dem Umwege über die Wahrscheinlichkeit für den dieser Linie entsprechenden Übergang zwischen zwei Zuständen des Hg-Atomes. Diese Übergangswahrscheinlichkeit ergibt sich aus Versuchen von Lord RAYLEIGH<sup>2</sup> über die Absorption der verbotenen Linie etwa  $10^7$ mal kleiner als die Übergangswahrscheinlichkeit für die Resonanzlinie des Hg-Atomes  $\lambda = 2536,7 \text{ \AA}$ . Da die Lebensdauern

<sup>1</sup> BOWEN, J. S.: Proc. of the nat. acad. of sciences (U. S. A.) 14, 30. 1928.

<sup>2</sup> Lord RAYLEIGH: Proc. of the Roy. Soc. of London (A) 117, 294. 1927

wenigstens im vorliegenden Fall für eine größenordnungsmäßige Schätzung den reziproken Werten der Übergangswahrscheinlichkeiten gleich gesetzt werden können, so ergibt sich aus der bekannten Lebensdauer von  $10^{-7}$  Sek. des instabilen Anfangszustandes der Resonanzlinie 2536,7 der obige Wert für die Lebensdauer des metastabilen Zustandes.

Wir kommen also zu der Vorstellung, daß die Lebensdauern der metastabilen  $N^{+-}$ ,  $O^{+-}$  und  $O^{++}$ -Ionen vermutlich größer als 1 Sek. sein werden. Wenn wir in den Nebeln die von ihnen ausgehenden verbotenen Linien beobachten, so müssen also die physikalischen Bedingungen in den Nebeln so sein, daß diese metastabilen Ionen länger als 1 Sek. ungestört bleiben. Wenn wir nachweisen können, daß die Verhältnisse in den Nebeln tatsächlich so sind, werden wir darin eine Bestätigung der BOWENSCHEN Hypothese erblicken.

**2 Der physikalische Zustand in den Nebeln.** Gestört werden die metastabilen Ionen in erster Linie durch Zusammenstöße mit anderen Atomen, Ionen oder Elektronen. Wir müssen also zeigen, daß die Zeiten zwischen zwei Zusammenstößen größer sind als 1 Sek. Um diese Zeiten berechnen zu können, müssen wir die Dichte und die Temperatur in den Nebeln kennen und eine Annahme über den Durchmesser bzw. den Wirkungsquerschnitt eines Ions machen. Diese Größen sind durchweg sehr schlecht bekannt, da es sich hier aber auch nur um größenordnungsmäßige Betrachtungen handelt, so genügen schon rohe Schätzungen.

Wir behandeln zunächst die diffusen Nebel. Über die wahre Temperatur der diffusen Nebel lassen sich schwer präzise Angaben machen. Die Tatsache, daß die Nebel keine Temperaturstrahlung emittieren, ihr Leuchten vielmehr restlos auf Lumineszenz zurückzuführen ist, scheint für niedrige Temperaturen zu sprechen. Andererseits kommt EDDINGTON auf Grund strahlungstheoretischer Überlegungen, auf die wir hier nicht eingehen können, zu dem Schluß, daß eine Temperatur von etwa  $10000^{\circ}$  nicht nur möglich, sondern auch wahrscheinlich ist. Es sei dahin gestellt, ob dieser Wert nicht ein reines Rechnungsergebnis ist, wir wollen ihn in Ermangelung eines anderen zunächst gelten lassen. Nehmen wir mit EDDINGTON<sup>1</sup> ferner an, daß auf den Nebel die Theorie der isothermen Gaskugel anwendbar ist, so ergibt sich, wenn man die Nebelhalbmesser mit 5—10 Parsek. ansetzt, die Dichte im Mittelpunkt des Nebels  $\rho = 10^{-20}$  gr/cm<sup>3</sup>. Dem entsprechen bei Annahme eines mittleren Atomgewichtes 4 (als Mittelwert zwischen dem Atomgewicht 8 des Sauerstoffs und 1 des Wasserstoffs)  $1,5 \cdot 10^3$  Atome/cm<sup>3</sup>. Setzen wir für den Atomdurchmesser  $\sigma = 10^{-8}$  cm, so berechnet sich die freie Weglänge für die Atome bzw. Ionen zu  $7 \cdot 10^6$  km. Bei einer Temperatur von  $10000^{\circ}$  erhält man für die Geschwindigkeit der Atome 8 km/sek.

<sup>1</sup> EDDINGTON, A.: Der innere Aufbau der Sterne. Deutsche Übersetzung von PAHLEN, E. v. D. 466 ff. Berlin: Julius Springer 1928.

Die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen ist also rund  $10^6$  Sek. Dieser Wert ist nun allerdings sicher zu groß, denn wir haben in der Rechnung nicht berücksichtigt, daß die Atome ionisiert und Elektronen vorhanden sind, deren Geschwindigkeit bei  $10\,000^\circ$  gleich rund  $700$  km/sek. ist. Setzen wir, ungünstig rechnend, die freie Weglänge der Elektronen gleich der der Ionen, so erhalten wir für die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen rund  $10^4$  Sek. Auch diese Zeit ist also so viel größer, als die Zeit von  $1$  Sek., die wir als Mindestzeit für die Lebensdauer eines metastabilen Ions geschätzt haben, daß wir unter den genannten Voraussetzungen in den diffusen Nebeln die Vorbedingungen für die nach der BOWENSCHEN Hypothese zu erwartende Emission der verbotenen Linien als gegeben ansehen können.

Bei den planetarischen Nebeln kommen wir für den Ringnebel in der Leier NGC 6720 zu einer allerdings auch nur sehr unsicheren Schätzung der Dichte auf Grund der schon auf S. 16 erwähnten Messungen der Rotationsgeschwindigkeiten durch CAMPBELL und MOORE. Für die in dem Raume mit einem Winkelabstande von  $25''$  vom Zentralsterne enthaltene Masse  $M$  ergibt sich unter Annahme der Parallaxe  $\pi = 0,004$  von VAN MAANEN (die zweifellos dem richtigen Werte näher liegen dürfte als der sehr große von NEWKIRK angegebene Wert)

$$M = 13,8 \odot.$$

Wir wollen unter der zwar wenig wahrscheinlichen, aber die Rechnung nur in ungünstigem Sinne beeinflussenden Annahme, daß die Masse des Zentralsternes gegenüber der Nebelmasse zu vernachlässigen sei, und unter denselben Voraussetzungen über die Temperatur, das mittlere Atomgewicht und den Durchmesser der Ionen wie bei den diffusen Nebeln die Dichte  $\rho$ , die Zahl  $N$  der Atome/cm<sup>3</sup>, die mittlere freie Weglänge  $L$ , die mittlere Geschwindigkeit  $v$  der Ionen und die mittlere Zeit  $t$  zwischen zwei Zusammenstößen berechnen. Es ergibt sich:

$\rho$	$1,1 \cdot 10^{-17}$ gr/cm <sup>3</sup>
$N$	$1,6 \cdot 10^6$
$L$	4900 km
$v$	7,8 km/sek.
$t$	etwa 10 Min.

Wir kommen also zu dem Resultat, daß die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen etwa 10 Minuten beträgt. Diese Zeit dürfte wohl lang genug sein, um das Auftreten der verbotenen Linien auf Grund der BOWENSCHEN Hypothese zu erklären. Aber man sieht, daß die Spanne zwischen der angenommenen minimalen Lebensdauer von etwa 1 Sek. und der Zeit zwischen zwei Zusammenstößen nicht mehr so groß ist wie bei den diffusen Nebeln. Würden wir auch hier das Vorhandensein der Elektronen berücksichtigen, so kommen wir für die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen auf Werte von etwa 7 Sek. Man sieht hieraus,

daß die Lebensdauer der metastabilen Ionen vermutlich nicht wesentlich größer als 1 Sek. sein dürfte.

Ähnliche Ergebnisse erhalten wir aus Überlegungen, die sich auf das Auftreten der Nebellinien in den Spektren der neuen Sterne gründen. Bekanntlich treten in diesen im dritten Stadium ihrer Entwicklung die typischen Nebellinien auf. Die durch die Beobachtungen gestützte Erklärung hierfür ist die, daß sich um die Nova eine Gasschale bildet, die ständig expandiert und in einem bestimmten Stadium die Nebellinien emittiert. Bei *N Aquilae* 3, 1918 war dies Stadium bereits 19 Tage nach dem Ausbruch erreicht. ELVEY<sup>1</sup> hat nun die Dichte der Nebelhülle in diesem Stadium folgendermaßen berechnet: Er schätzt den Radius der Nova bei Beginn des Ausbruchs zu  $6 \cdot 10^5$  km und die Dichte ihrer Atmosphäre zu  $10^{-9}$  g/cm<sup>3</sup>. Die Expansionsgeschwindigkeit beträgt nach seiner Schätzung 1700 km/sek. Wenn die Dicke der Schale bei der Bewegung konstant bleibt, so berechnet sich daraus die Dichte nach 19 Tagen beim Auftreten der Nebellinien zu  $10^{-17}$  g/cm<sup>3</sup>. Dieser Wert stimmt also recht gut überein mit der für den Ringnebel berechneten Dichte und wenn wir dieselben Annahmen über Temperatur, Atomgewicht und Stoßquerschnitt machen, so kommen wir auch zu denselben Werten für die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen, nämlich einige Minuten. Das Interessante an dieser Berechnung ist nun dieses, daß wir hier einen Maximalwert für die Dichte ableiten können, bei der die Nebellinien auftreten können. Die errechneten Zeiten zwischen zwei Zusammenstößen sollten also direkt gleich der mittleren Lebensdauer der metastabilen Ionen sein. Leider sind die Daten, auf denen sich die Berechnung aufbaut, so ungenau, daß dem Resultat kaum größenordnungsmäßig eine Bedeutung zukommt<sup>2</sup>. Es zeigt aber, daß die von uns schon angenommene Spanne von 1 Sek. bis zu einigen Minuten nicht völlig falsch sein kann.

Gegen die Berechnung von ELVEY hat PIKE<sup>3</sup> folgenden Einwand gemacht: In den Spektren der Nova treten neben den Nebellinien auch die BALMER-Linien auf. Wendet man die Berechnung von ELVEY auch auf Wasserstoff an, dessen Linien 19 Tage nach der Entdeckung (am 27. Juni) als helle Banden von derselben Breite (etwa 50 ÅE) wie die Nebellinien vorhanden sind, so muß die Dichte des Wasserstoffs auch  $10^{-17}$  g/cm<sup>3</sup> sein. Da er nicht völlig ionisiert sein darf, so ist die obere Grenze der Temperatur nach der Theorie von SAHA und RUSSELL 6000°. Die niedrigste Temperatur, bei der O<sup>++</sup>-Ionen, die Emissionsträger der Nebellinien N<sub>1</sub> und N<sub>2</sub>, und Wasserstoffatome nebeneinander bestehen können, berechnet sich aber nach der Theorie von SAHA und RUSSELL zu 18000° bei einem Elektronendruck  $p_e = 10^{-3}$  Atmosphären und einer Dichte von  $4 \cdot 10^{-7}$  g/cm<sup>3</sup>. Hier bestehen also anscheinend ernste Wider-

<sup>1</sup> ELVEY, C. T.: Nature 121, 12. 1928.    <sup>2</sup> MENZEL, D. H.: Nature 121, 618. 1928.

<sup>3</sup> PIKE, S. R.: Nature 121, 136. 1928.

sprüche. ELVEY<sup>1</sup> und GERASIMOVIC<sup>2</sup> haben diesen Einwand von PIKE durch den sicher völlig berechtigten Hinweis widerlegt, daß auf diese Gas-hülle der Novae ebenso wie auf die Nebel selbst die Theorie von SAHA und RUSSELL nicht angewendet werden darf, da in diesen ein thermisches Gleichgewicht überhaupt nicht vorhanden ist. Man sieht die Berechtigung dieser Behauptung sofort ein, wenn man bedenkt, daß die Emission sämtlicher Linien in den Nebelspektren kein Temperaturleuchten, sondern eine Art Fluoreszenz ist, entsprechend den von ZANSTRA für den Anregungsprozeß entwickelten Vorstellungen, die sich, wie wir sogleich sehen werden, auch auf die Emission der Nebellinien ausdehnen lassen. Diese Überlegung zeigt auch, daß die von uns für die Berechnung der Stoßzeiten gemachte Annahme einer Temperatur von 10 000° kaum gerechtfertigt sein dürfte. Wir haben dieselbe auch nur in Ermangelung besserer Daten eingesetzt. Zudem sind die Werte für die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen relativ unempfindlich gegen die Wahl der Temperatur und dürften deshalb größenordnungsmäßig wohl das Richtige treffen.

Eine Bestätigung für die BOWENSche Hypothese und zugleich eine Widerlegung des Einwandes von PIKE sehen wir in der Tatsache, daß die „verbotenen“ Übergängen entsprechenden Nebellinien, wie z. B. N<sub>1</sub> und N<sub>2</sub>, selbst in den heißesten Sternatmosphären der Zentralsterne der planetarischen Nebel nicht auftreten, obwohl die „erlaubten“ Übergängen entsprechenden Linien der Spektren O II, O III, N III, wie die Tabelle auf S. 27 zeigt, auftreten und damit das Vorhandensein der Ionen, die auch die verbotenen Linien emittieren könnten, nachgewiesen ist. Hier dürfen wir die SAHA-RUSSELLSche Theorie anwenden. Setzen wir die Temperatur gleich 30 000° und den Elektronendruck  $p_e = 5 \cdot 10^{-6}$ , so ist unter denselben Annahmen wie früher die Dichte etwa  $10^{-11}$  g/cm<sup>3</sup>. Man berechnet dann für die freie Weglänge  $L = 4 \cdot 10^2$  cm und für die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen  $t = 3 \cdot 10^{-4}$  sek. Die Emission der „verbotenen“ Nebellinien ist also im Einklange mit den Beobachtungen nach der BOWENSchen Hypothese nicht zu erwarten. In der Atmosphäre des Zentralsternes werden die metastabilen Atome durch Zusammenstöße vernichtet, ehe sie emittieren können.

Nachdem wir gezeigt haben, daß die metastabilen Ionen in den Nebeln durch Zusammenstöße mit anderen Ionen oder Elektronen nicht gestört werden, müssen wir noch überlegen, ob es nicht andere Ursachen gibt, die eine Begrenzung der Lebensdauer der metastabilen Atome herbeiführen können. Es ist nun ohne weiteres klar, daß die vom anregenden Stern kommende Strahlung eine solche Ursache sein kann. Die metastabilen Ionen können die Frequenzen sämtlicher Linien absorbieren, für deren Emission sie den Endzustand bilden. Diese Linien liegen zwar im allgemeinen im extremen Ultraviolett, sie sind aber trotzdem sicher

<sup>1</sup> ELVEY, C. T.: Nature 121, 453. 1928.

<sup>2</sup> GERASIMOVIC, B. P.: Nature 121, 453. 1928.

in der Strahlung des anregenden heißen Sternes vorhanden. Wenn ein metastabiles Atom vor der Emission der verbotenen Linie ein solches Lichtquant absorbiert, so wird dadurch auch die Emission der verbotenen Linie verhindert. Wir müssen also nach EDDINGTON<sup>1</sup> noch die ergänzende Annahme einführen: Die anregende Strahlung muß so schwach sein, daß ein metastabiles Atom während seiner Lebensdauer kein Licht absorbiert. Diese Annahme gibt dann nach EDDINGTON auch eine Erklärung für die zunächst doch so überraschende Tatsache, daß in den Nebeln die verbotenen Linien wesentlich intensiver auftreten als die normalen erlaubten. Dazu führt folgende Überlegung. Es sei (Abb. 15) durch das Niveau 1 der Normalzustand, durch das Niveau 2 ein metastabiler Zustand und durch das Niveau 3 der nächst höhere normale Anregungszustand eines Atomes oder Ions angedeutet. Den Übergängen *a* und *b* entsprechen dann erlaubte Linien, dem Übergang *c* eine verbotene Linie. Die mittlere Lebensdauer des Zustandes 3 sei  $10^{-8}$  Sek., die des metastabilen Zustandes 2 sei 1 Sek.

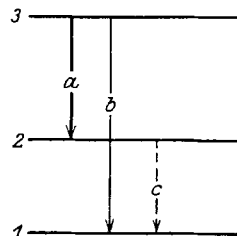


Abb. 15. 1 Normalzustand; 2 instabiler Zustand; 3 metastabiler Zustand.

Zunächst wollen wir annehmen, die auffallende Strahlung sei relativ stark, so daß das Atom in jedem Zustande 1, 2 oder 3 einmal absorbiert in  $10^{-3}$  Sek. Dann werden praktisch alle Atome, die auf irgendeine Weise in den Zustand 3 gebracht sind, sofort emittieren und nur 1 von  $10^5$  Atomen wird durch Absorption in höhere Zustände gebracht werden. Ein bestimmter Bruchteil der im Zustande 3 befindlichen Atome wird unter Emission der Linie *a* in den metastabilen Zustand übergehen. Von diesen wird nur 1 auf 1000 die verbotene Linie *c* emittieren, alle übrigen werden durch Lichtabsorption wieder in höher angeregte Zustände zurückverwandelt werden. Die Emission der verbotenen Linie *c* wird also schwach sein gegenüber der Emission der erlaubten Linie *a*.

Nehmen wir nun an, die anregende Lichtstrahlung sei so schwach, daß jedes Atom nur einmal in 10 Sek. absorbiert. Dann werden die im Zustande 3 befindlichen Atome wieder fast alle emittieren, wobei ein bestimmter Bruchteil unter Emission von *a* in den metastabilen Zustand 2 übergeht. Aber nun werden  $\frac{9}{10}$  von diesen unter Emission der verbotenen Linie in den Zustand 1 übergehen und nur  $\frac{1}{10}$  wird durch Lichtabsorption wieder in höhere Zustände verwandelt werden. Da in den praktisch vorliegenden Fällen der metastabile Zustand 2 nicht nur der Endzustand der Linie *a*, sondern vieler anderer Linien ist und alle auf diese Weise gebildeten metastabilen Atome zu 90 vH die Linie *c* emittieren, so kann leicht die Intensität der verbotenen Linie *c* größer werden als die der erlaubten Linie *a*. Nun können wir zwar in den

<sup>1</sup> EDDINGTON, A. S.: Monthly Notices 88, 134. 1927.



Nebeln im allgemeinen die Linien  $a$  und  $b$  nicht beobachten, weil sie für die in Frage kommenden Spektren ins extreme Ultraviolett fallen. Da aber  $a$  sicher eine der stärksten Linien des ganzen Spektrums ist und sicher stärker ist als etwa die Linien, für die  $a$  der Endzustand der Emission ist — und solche Linien können wir beobachten —, so können wir a fortiori schließen, daß die verbotenen Linien stärker sind als die erlaubten Linien, die wir beobachten können. Es ist selbstverständlich, daß diese Vergrößerung der Intensität der verbotenen Linien bei Abschwächung der Intensität der einfallenden Strahlung keine absolute ist, sondern nur relativ zu den erlaubten Linien. Wenn z. B. die zuerst betrachtete verhältnismäßig starke Strahlung auf den zehnten Teil abgeschwächt wird, so kommen alle Anregungsprozesse durch Lichtabsorption 10 mal seltener vor, die Intensität der gewöhnlichen erlaubten Linien wird also auf den zehnten Teil abgeschwächt; die Intensität der verbotenen Linie bleibt aber unverändert, da die Abnahme der Zahl der metastabilen Atome auf den zehnten Teil wieder wett gemacht wird durch die zehnfach vergrößerte Wahrscheinlichkeit für die Emission der verbotenen Linie.

Es kann nun kein Zweifel darüber bestehen, daß die anregende Strahlung in den Nebeln infolge ihrer enormen Ausdehnung tatsächlich sehr schwach ist. Aus den vorhergehenden Überlegungen kann man dann den Schluß ziehen, daß die Linienabsorption angeregter Atome bzw. Ionen, einschließlich der metastabilen, für die Anregung des Leuchtens der Nebel eine ganz untergeordnete Rolle spielt und bei der Frage nach dem Mechanismus der Lichtanregung überhaupt vernachlässigt werden kann. Daß das tatsächlich so ist, erkennt man auch aus der Tatsache, daß das vom Zentralstern der planetarischen Nebel kommende sichtbare und von der Erdatmosphäre durchgelassene ultraviolette Licht von dem umgebenden Nebel nicht absorbiert wird. Der Nebel ist für dies Licht völlig durchsichtig und die Emission der Nebellinien überlagert sich einfach der kontinuierlichen Emission des Zentralsternes (siehe Abb. 5 z. B. bei 6826 oder IC 418).

Diese Tatsache zeigt, daß die Überlegungen von WOLTJER<sup>1</sup>, der in einem Erklärungsversuch für die große Intensität der verbotenen Linie eine optische Tiefe des Nebels voraussetzt, nicht das Richtige treffen können. Absorbiert werden lediglich die vom Normalzustande der Atome bzw. Ionen ausgehenden eigentlichen Absorptionsserien und das kontinuierliche Spektrum jenseits der Grenze dieser Serien. Auch hierbei spielt die Linienabsorption nur eine geringfügige Rolle gegenüber der kontinuierlichen Absorption und wir kommen also auf Grund der vorstehenden Überlegungen zu einer Bestätigung der Annahmen, die ZANSTRA in seiner bereits besprochenen Theorie über die Anregung des Leuchtens der Nebel macht.

Eine Frage bleibt in diesem Zusammenhange noch zu erörtern,

<sup>1</sup> WOLTJER, J.: Bull. Astr. Inst. Netherl. 4, 107. 1927.

nämlich die, ob die relativ große Helligkeit der Nebel trotz der großen Verdünnung der anregenden Strahlung erklärbar ist. Die Erklärung folgt aus der Berücksichtigung der enormen Ausdehnung der Nebel. EDDINGTON illustriert dies durch folgende Berechnung. Nehmen wir an, daß ein Nebel so viel Sauerstoff enthält, wie einer Sonnenmasse entspricht, und daß jedes Sauerstoffatom einmal in einem Jahrhundert die Linie  $N_1$  oder  $N_2$  emittiert, so würde die totale Helligkeit für die Nebellinien ungefähr das zehnfache der Sonnenhelligkeit sein, also gleich der eines Sternes von der absoluten Größe Null.

## F. Die Lichtanregung und Lichtemission in den Nebeln.

1. Der Anregungsprozeß und die Intensitätsverteilung für die verschiedenen Spektren. Wir wenden uns nun noch einmal der Frage zu, durch welche Anregungsprozesse die Emission der verschiedenen Nebellinien zu erklären ist. BOWEN hat hierfür eine qualitative Theorie entwickelt, die als eine Erweiterung der schon besprochenen Theorie von ZANSTRA bezeichnet werden kann. BOWEN nimmt wie ZANSTRA an, daß sämtliche Ionen durch photoelektrische Ionisation der Atome erzeugt werden, d. h. durch Absorption des Spektralbereiches aus dem Lichte des anregenden Sternes, der kurzwelliger ist als die der Ionisierungsspannung entsprechende Wellenlänge. Doppelt geladene Ionen, wie  $O^{++}$  oder  $N^{++}$ , sollen ebenso durch erneute photoelektrische Ionisation aus den einfach geladenen Ionen entstehen usw. Da die Ionisierungsspannungen der Ionen mit wachsender Ladung zunehmen, wie z. B. Tabelle S. 55 zeigt, so sind immer kurzwelligere Spektralgebiete zur Erzeugung der Ionen höherer Ladung erforderlich. Die Ionenladung, die maximal erreicht werden kann, ist also davon abhängig, wie groß die Intensität der Strahlung des anregenden Sternes in den betreffenden Spektralgebieten ist, oder mit anderen Worten, wie hoch die Temperatur des anregenden Sternes ist. Auch die Vorstellung über das Zustandekommen der Emission der Linien ist dieselbe wie bei ZANSTRA. Die photoelektrisch gebildeten Ionen fangen wieder Elektronen ein, die im allgemeinen zunächst in höheren Quantenbahnen gebunden werden und beim stufenweisen Übergang zu Zuständen kleinerer Energie die Linien des betreffenden Spektrums emittieren. Es handelt sich also in allen Fällen um ein reines Wiedervereinigungsleuchten.

Diese Vorstellung gestattet eine Voraussage über die relative Intensität der verschiedenen Spektren angehörigen Linien. Hat der anregende Stern relativ niedrige Temperatur, so wird die extrem ultraviolette Energie der Strahlung nur zur Erzeugung der Ionen ausreichen, die die relativ kleinste Ionisierungsspannung haben, während die höheren Ionen nur in geringer Zahl oder gar nicht erzeugt werden. Es werden also im Nebelspektrum die Linien mit relativ großer Intensität auftreten, die den Wiedervereinigungsspektren der leicht ionisierbaren Atome bzw.

Tabelle S. 80 u. 81.

Spektrum Ion. Sp.	NGC λ	6741	6790	6886	7662	2440	7027	6884	IC 5117	7026	6818	IC 1747	3242	IC 2165	IC 351	6891	IC 4634	1535	2392	
H 13,54 }	4861	63	53	57	48	49	57	56	60	57	51	50	50	53	53	59	50	52	50	
	4340	37	47	43	52	51	43	44	39	43	49	50	51	47	47	41	50	48	50	
	4102	20	28	21	29	20	24	28	17	28	22	tr	34	26	26	23	27	25	29	
	3970	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	
	3835	.....	9	10	5	.....	.....	8	6	.....	.....	.....	.....	5	10	.....	6	.....	.....	
	3798	.....	6	.....	4	.....	.....	5	4	.....	.....	.....	.....	5	4	5	.....	5	.....	
	3771	.....	4	.....	.....	.....	.....	4	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	4	.....	.....	
	3750	.....	3	.....	.....	.....	.....	3	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	
	3734	.....	3	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	
	3712	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	
	He I 24,47 }	4922	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....
		4713	5	3	10	6	.....	9	6	.....	.....	.....	.....	5	8	.....	.....	5	tr	.....
4471		.....	13	7	4	.....	9	10	.....	10	.....	.....	8	10	.....	5	9	5	.....	
4388		.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	
4144		.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	
4121		.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	
4009		.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	
3905		.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	
3820	.....	.....	.....	.....	.....	.....	I	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....		
C II 24,29 }	4267	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	
N II 29,47 }	6584	.....	.....	.....	.....	.....	19	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	
	6548	.....	.....	.....	.....	.....	6	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	
O II 34,90 }	3729	46	11	40	13	52	12	17	.....	28	34	tr	16	19	.....	25	13	.....	34	
	3726																			
C III 45,5 }	4649	.....	.....	.....	.....	.....	.....	5	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	
N III 47,2 }	4641	5	.....	5	4	.....	10	6	.....	.....	.....	.....	5	10	.....	.....	.....	.....	.....	
	4634	.....	.....	.....	1	.....	6	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	
	4097	.....	.....	.....	.....	.....	2	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	
He II 54,12 }	4686	46	3	49	59	62	43	22	.....	20	60	.....	49	53	58	tr	.....	25	70	
	4541	.....	.....	.....	4	.....	7	.....	.....	.....	.....	.....	5	.....	.....	.....	.....	.....	.....	
	4200	.....	.....	.....	3	.....	3	.....	.....	.....	.....	.....	5	.....	.....	.....	.....	.....	.....	
O III 54,87 }	3759	.....	.....	.....	.....	.....	4	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	
	3445	.....	.....	4	13	4	8	.....	.....	tr	.....	.....	23	4	17	.....	.....	.....	.....	
	3342	.....	.....	.....	5	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	5	.....	.....	.....	.....	.....	.....	
	3313	.....	.....	.....	2	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	2	.....	.....	.....	.....	.....	.....	
	5007	370	360	330	360	280	300	286	S	S	S	200	184	194	182	194	190	155	170	
	4959	170	180	180	145	175	151	160	140	115	112	110	123	108	110	86	82	109	85	
	4362	20	26	26	15	20	30	22	26	30	22	26	115	15	27	18	8	20	37	
O IV	3346	.....	.....	.....	2	5	8	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	11	
N IV	3426	24	.....	17	6	50	20	.....	.....	.....	.....	16	.....	.....	.....	.....	.....	.....	35	
Unbekannt	3869	62	68	57	65	62	55	62	48	55	47	60	71	51	55	30	46	63	60	
	3997	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	
	4064	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	
	4069	.....	3	tr	.....	.....	9	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	
	4076	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	
	4571	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	
	4571	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	
	4658	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	
	4726	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	
	4740	5	3	10	6	.....	15	6	.....	.....	.....	.....	6	8	.....	.....	.....	10	tr	

tr=trace bedeutet, daß die betr. Linie nur ganz schwach beobachtet ist.

S bedeutet, daß die Intensität der Linie wegen Überbelichtung nicht bestimmt werden konnte.

Ionen entsprechen und die Spektren der höheren Ionen werden schwach sein. Je höher die Temperatur der anregenden Sterne ist, um so stärker müssen die Spektren der höheren Ionen relativ zu den erstgenannten herauskommen.

Die relativ kleinsten Anregungsenergien sind zur Erzeugung der Wasserstofflinien erforderlich. Wenn wir also die Intensitäten der Linien höherer Anregungsenergie relativ zu den BALMER-Linien in den

Tabelle S. 80 u. 81 (Fortsetzung).

Spektrum Ion. Sp.	NGC λ	IC 3568	IC 4776	6807	6803	IC 5217	7009	IC 4846	6879	6572	IC 4593	6833	6543	IC 2149	IC 4997	IC 418	40	6210	6826
H 13,54	4861	46	53	55	52	53	50	49	56	50	53	49	51	50	48	51	51	50	49
	4340	53	47	45	48	47	50	51	44	50	47	51	49	50	52	49	49	50	51
	4102	34	26	22	24	30	30	30	20	31	30	26	30	37	30	29	25	28	30
	3970																20	15	10
	3835		8	5		10	6			14		5	11	10	10	17			7
	3798		6	3		7	5			10		4	8	8	9	12			5
	3771		5	2		5				8		6	6	6	8	9			4
	3750		4			5				5				4	7	8			3
	3734														6				
	3712														3				
	He I 24,47	4922					6	8				2							
4713										3			3						2
4471			10	6	10	13	10			12	tr	10	11	16	16	10		9	10
4388										2		2				1			3
4144										2						1			3
4121										2									
4009										1									
3965										2			2						
3820			3							3					5				
C II 24,29	4267						3			3									
N II 29,47	6584									23			8						
	6548									8									
O II 34,90	3729		28	12	20	15	20	21		21	45	tr	40	55	20	85	97	30	22
	3726																		
C III 45,5	4649									2									
N III	4641					5	8			2			3						
	4634						2			1									
	4097						5			2			4						5
He II 54,12	4686					12	28												
	4541																		
	4200																		
O III 54,87	3759																		
	3445					tr	10												
	3342																		10
	3313																		
	5007	160			130		130	126	125	120	107	116	92	79	47	33	tr		
	4959	92	77	77	100	75	85	78	77	75	74	53	58	49	30	22	tr		
4363	tr	14	17	12	16	15	15	7	10	14		16	3	57	1		10	8	
O IV	3346																		
N IV Unbekannt	3426																		
	3869	48	47	43	59	55	70	59	38	50	20	45	37	26	62			55	40
	3967																	30	
	4064									1									
	4069		6							5				tr				3	
	4076				tr					2					9	10			
	4571									1					6	2			
	4658									1									
	4726									1									
	4740					6	8			3									

verschiedenen Nebeln betrachten, so müssen die ersteren um so stärker sein, je höher die Temperatur des anregenden Sternes ist. In den von WRIGHT mitgeteilten Intensitätszahlen, die wir schon in der Tabelle S. 20ff. zusammengestellt haben, ist nun gerade die Summe der Intensitäten von  $H\beta$  und  $H\gamma$  stets gleich 100 gesetzt, so daß diese Zahlen die Intensitäten relativ zu den Wasserstofflinien angeben. Um die Gesetzmäßigkeiten, die in diesen Zahlen enthalten sind, übersichtlich zu machen, gibt BOWEN eine neue Zusammenstellung, die wir in Tabelle S. 80 u. 81 reproduzieren. In dieser sind die Linien nicht nach der Wellenlänge geordnet,

sondern nach den Spektren, denen sie zugehören, und diese Spektren von oben nach unten in der Reihenfolge wachsender Anregungsenergie. Die Nebel selbst sind geordnet nach dem Intensitätsverhältnis der BALMER-Linien zu den Nebellinien  $N_1$  und  $N_2$ , und zwar so, daß von links nach rechts die Intensitäten der Nebellinien  $N_1$  und  $N_2$  abnehmen. Da  $N_1$  und  $N_2$ , zu denen Linien des  $O^{++}$ -Ions gehören, dessen Ionisierungsspannung den größten Wert hat (abgesehen von  $O^{+++}$  und  $N^{+++}$ , die aber nur durch je eine unsichere Linie nachgewiesen sind), so entspricht die Reihenfolge der Nebel von links nach rechts abnehmender Ionisation in den Nebeln. Man erkennt nun leicht die Gesetzmäßigkeit der Intensitätswerte. Linien kleiner Anregungsenergie, wie die des He I, zeigen keinen merklichen Intensitätsabfall von links nach rechts, während derselbe für Linien großer Anregungsenergie, wie die He II-Linie 4686, sehr ausgesprochen ist. Für die Linien unbekanntem Ursprungs kann man aus ihrem Intensitätsverlauf in der Tabelle schließen, ob sie Zuständen hoher oder geringer Anregungsenergie entsprechen. Z. B. kann man für die starke noch unbekannte Linie  $\lambda = 3869$  auf Grund der nahezu gleichbleibenden Intensität voraussagen, daß sie ebenso wie die Linie 3967, die nach WRIGHT (siehe Tabelle S. 67) zu demselben Spektrum gehört, von einem Ion mit relativ kleiner Ionisierungsspannung emittiert werden muß.

**2. Die räumliche Emissionsverteilung in den planetarischen Nebeln und die Temperatur der Zentralsterne.** Die soeben skizzierte Vorstellung über die Lichtanregung der Nebel gestattet nun, wichtige Voraussagen zu machen über die Ionisation und die spektrale

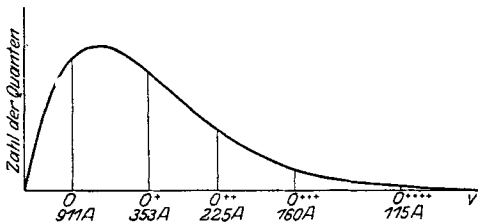


Abb. 16. Häufigkeitskurve der von einem schwarzen Strahler bei  $150000^\circ$  emittierten Quanten. Nach BOWEN: Ap. J. 67, 1. 1928.

Emission in den verschiedenen Teilen eines planetarischen Nebels. BOWEN nimmt auf Grund der auf S. 34 wiedergegebenen Tabelle von ZANSTRA an, daß die Temperatur des Zentralsterne etwa  $150000^\circ$  ist. Dann ergibt sich unter der Annahme eines schwarzen Strahlers die in Abb. 16 dargestellte Abhängigkeit für die Zahl der in der Strahlung vorhandenen Lichtquanten in Abhängigkeit von der Frequenz  $\nu$ . Wir wollen zunächst annehmen, der Nebel bestehe nur aus Sauerstoff. Entsprechend den Ionisierungsspannungen des O-Atomes, des  $O^+$ -,  $O^{++}$ -,  $O^{+++}$ - und  $O^{++++}$ -Ions können wir dann die Frequenzskala in der aus Abb. 16 ersichtlichen Weise in Intervalle einteilen, so daß die Wellenlänge  $\lambda = 911 \text{ \AA}$  der Ionisierungsspannung  $V_I = 13,55$  Volt des O-Atomes,  $\lambda = 353 \text{ \AA}$  der Ionisierungsspannung  $V_{II} = 34,90$  des  $O^+$ -Ions usw.

entspricht. Denken wir uns den aus O-Atomen bestehenden Nebel zunächst unbeleuchtet und lassen dann plötzlich das Licht des Sternes auf ihn auffallen, so werden die in der nächsten Umgebung des Sternes befindlichen Schichten des Nebels zunächst die Strahlung mit  $\lambda < 911 \text{ \AA}$  absorbieren, aber nicht das gesamte kurzwellige Gebiet, da ja der Absorptionskoeffizient mit der Entfernung von der Serien- grenze schnell stark abnimmt. Die so entstehenden  $O^+$ -Ionen absorbieren die Wellenlängen  $\lambda < 353 \text{ \AA}$ , die so entstehenden  $O^{++}$ -Ionen die Wellenlängen  $\lambda < 225 \text{ \AA}$  usw. Da die Zahl der Quanten, die zur Verfügung stehen, mit abnehmender Wellenlänge stark abnimmt, so wird sich im stationären Gleichgewicht ein bestimmter maximaler Ladungszustand des Ions ergeben, der bei  $150\,000^\circ$ , wie die Abbildung zeigt, gleich 4 sein dürfte. In der unmittelbaren Nachbarschaft des Sternes sind also in der Hauptsache  $O^{++++}$ -Ionen vorhanden und wenn sich an diese gelegentlich ein Elektron anlagert, so werden die Linien des OIV-Spektrums in dieser Zone emittiert. In einem gewissen Abstände vom Zentralsterne werden die Quanten  $\lambda < 115 \text{ \AA}$  verbraucht sein, es können also maximal nur noch  $O^{+++}$ -Ionen vorhanden sein und es werden die Linien des OIII-Spektrums auftreten. Die Fortsetzung dieser Überlegung führt zu der aus Abb. 17 ersichtlichen Einteilung des planetarischen Nebels in konzentrische Schalen, je nach dem in den betreffenden

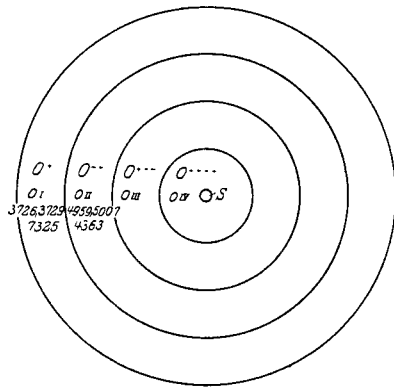


Abb. 17. Querschnitt durch einen idealen planetarischen Nebel. Nach BOWEN: Ap. J. 67, 1. 1928.

Zonen maximal erreichten Ionisationszustände und der in ihnen zu erwartenden spektralen Emission. Diese Zonen werden natürlich nicht so scharf abgegrenzt sein, wie es in der Abbildung gezeichnet ist, sondern es werden sich allmähliche Übergänge zwischen den einzelnen Gebieten herausbilden. Denken wir uns nun nicht nur Sauerstoff, sondern auch die übrigen Elemente in den Nebeln vorhanden, so ändert das prinzipiell an der entwickelten Vorstellung nichts. Auch für die Emission der verschiedenen Spektren dieser Elemente lassen sich den Werten der Ionisierungsspannungen entsprechend Zonen angeben, in denen die einzelnen Linien bevorzugt auftreten sollten.

Eine Sonderstellung nehmen in dieser Hinsicht aber die Nebellinien ein, die verbotenen Übergänge entsprechen, insbesondere also  $N_1$  und  $N_2$ . Diese Linien gehören zwar dem O III-Spektrum an und sollten also nach der skizzierten Auffassung in den Zonen auftreten, in denen sich

$O^{+++}$ -Ionen mit Elektronen wieder vereinigen. Nun ist aber die Anregungsspannung der metastabilen Zustände vom Normalzustand des  $O^{++}$ -Ions gerechnet sehr klein, für  $N_1$  und  $N_2$  z. B. (siehe Tabelle S. 56 u. 57) nur 2,5 Volt. Da in den Nebeln sicher viele Elektronen dieser relativ kleinen Geschwindigkeiten enthalten sind, so können die metastabilen Grundzustände durch Elektronenstoß sicher auch noch in den weiter außen liegenden Teilen des Nebels angeregt werden, in denen nach den bisherigen Überlegungen nur noch die Linien des O II-Spektrums auftreten sollten. Zu demselben Resultat kommt man auch auf Grund der Überlegung, daß aus einem  $O^+$ -Ion durch Absorption entsprechender Wellenlängengebiete nicht nur  $O^{++}$ -Ionen im Normalzustand, sondern auch in den etwas höher gelegenen metastabilen Grundzuständen entstehen können. Die im Niveauschema des O II-Spektrums (Abb. 10) eingezeichnete höhere Seriegrenze  $^1D_2$  ist ja nichts anderes als der metastabile Anfangszustand für die Emission der beiden Nebellinien  $N_1$  und  $N_2$ . Für die verbotenen Linien der übrigen Spektren gilt natürlich analoges, und man kommt so zu der in Abb. 17 angegebenen Verteilung. Insbesondere ist also zu erwarten, daß die verbotenen Linien  $\lambda = 3726$  und  $3729$  in den äußersten Schichten der Nebel erscheinen.

Eine Sonderstellung nimmt weiterhin auch der Wasserstoff ein, weil er nur ein Elektron und eine Ionisierungsspannung besitzt. Die H-Atome werden in unmittelbarer Nachbarschaft des Zentralsternes bereits die der Ionisierungsspannung  $V = 13,54$  Volt entsprechende Strahlung  $\lambda \cong 911 \text{ \AA}$  absorbieren und in dieser Zone haben wir infolgedessen die Emission der BALMER-Linien zu erwarten. In Zonen größerer Entfernung vom Zentralsterne wird dann infolge dieser starken Absorption keine Strahlung der Wellenlängen, die etwas kleiner als  $911 \text{ \AA}$  sind, mehr vorhanden sein. Da die Ionisierungsspannung der O-Atome fast genau gleich der der H-Atome ist, werden in entfernten Zonen des Nebels O-Atome, die sich hier gebildet haben, nicht mehr ionisiert werden können. BOWEN meint, daß hierin vielleicht die Ursache für das Fehlen der Linien des O I-Spektrums zu suchen sei.

Diese auf Grund der BOWENSCHEN Vorstellungen entwickelten Voraussagen stehen nun in vollem Einklange mit den Beobachtungen, insbesondere den monochromatischen Bildern der planetarischen Nebel, die wir schon auf S. 25 erwähnt haben. Betrachten wir zunächst nochmals die Abb. 6 a u. b, so sehen wir im Ringnebel deutlich den großen Ring im Bilde der Wellenlänge der  $\lambda = 3726, 3729$ , den etwas kleineren und weiter nach innen reichenden Ring im Bilde der Linien  $N_1, N_2$ . In NGC 7009 tritt dieselbe Erscheinung auf, wir sehen außerdem deutlich, daß die  $He^+$ -Linie 4686 entsprechend der hohen Ionisierungsspannung des  $He^+$  im wesentlichen in der Nähe des Kernes emittiert wird, und auch die Wasserstofflinien geben, wie wir es erwarten, Bilder, die kleiner sind als die für  $N_1$  und  $N_2$ . Auch die auf S. 25 angegebene empirische

Reihenfolge der Größe der Bilder entspricht völlig den Erwartungen. Bemerkenswert ist noch insbesondere, daß  $\lambda = 3426$ , die Linie, die BOWEN versuchsweise dem N IV Spektrum zugeordnet hat, die kleinsten Bilder ergibt. Diese Resultate sind so überzeugend, daß man wohl kaum an der Richtigkeit der ZANSTRA-BOWENSchen Vorstellungen zweifeln kann.

Bedenken wird man höchstens vorbringen können gegen die Höhe der von BOWEN angenommenen Temperatur von  $150\,000^\circ$ . In dieser Hinsicht scheint nun eine neue Untersuchung von ZANSTRA<sup>1</sup> einen weiteren Fortschritt zu bedeuten. Über diese Arbeit liegt allerdings bei Abfassung dieses Manuskriptes nur eine kurze Notiz in der Nature vor, so daß wir uns auf die Wiedergabe dessen beschränken müssen, was in dieser Notiz enthalten ist. Danach hat ZANSTRA nach eigenen neuen Aufnahmen die monochromatischen Bilder der planetarischen Nebel photometriert und mit der spektralen Intensitätsverteilung der Zentralsterne verglichen. Um aus den Beobachtungen die Temperaturen der Zentralsterne zu ermitteln, werden Berechnungen angestellt, denen im wesentlichen die ZANSTRA-BOWENSche Vorstellung der photoelektrischen Ionisation zugrunde liegt, die aber durch zusätzliche Annahmen über die Anregung der verbotenen Nebellinien, insbesondere also  $N_1$  und  $N_2$  ergänzt werden. ZANSTRA nimmt in Anlehnung an den schon von BOWEN ausgesprochenen Gedanken an, daß diese Nebellinien wesentlich angeregt werden durch den Stoß der mit überschüssiger Energie versehenen freien Elektronen, die durch den primären photoelektrischen Ionisationsprozeß erzeugt werden. Insbesondere sollen die Wasserstoffatome einen erheblichen Wellenlängenbereich jenseits der Grenze der LYMAN-Serie absorbieren. Die so entstehenden Elektronen mit einer Geschwindigkeit bis zu etwa 5 Volt sollen ihre gesamte kinetische Energie zur Anregung der Nebellinien abgeben und erst dann von Ionen eingefangen werden, wenn diese Energie völlig verbraucht ist. Diese Zusatzannahme ermöglicht es, einen erheblich größeren Teil der in der Strahlung des Zentralsternes enthaltenen Energie für die Anregung der verbotenen Nebellinien nutzbar zu machen und infolgedessen zur Erklärung der großen Helligkeit dieser Linien mit niedrigeren Temperaturen der Zentralsterne auszukommen.

Auf Grund dieser Annahmen kann nun ZANSTRA aus seinen Beobachtungen die Temperaturen der Zentralsterne ableiten, und zwar je einen Wert für jedes Element. Es ergeben sich für drei Nebel folgende Werte:

	NGC 6543	NGC 6572	NGC 7009
H	38 000°	39 000°	—
He	—	34—41 000°	—
He <sup>+</sup>	—	—	70 000°
O <sup>++</sup> (N <sub>1</sub> N <sub>2</sub> )	36 000°	37 000°	—

<sup>1</sup> ZANSTRA, H.: Nature 121, 790. 1928.



Für die ersten beiden Nebel sind die aus verschiedenen Elementen erhaltenen Werte in guter Übereinstimmung. Der Wert von  $70\,000^\circ$  für NGC 7009 ist nicht sehr zuverlässig. Berechnungen aus Wasserstoff und  $N_1N_2$ -Linien, die allerdings ungenau sind, geben nur  $20\,000^\circ$ . Das deutet darauf hin, daß die  $He^+$ -Linie 4686 in diesem Nebel anomal stark ist, eine Tatsache, die auch in der BOWENSchen Tabelle S. 80 u. 81, wie man leicht erkennt, zum Ausdruck kommt.

Indem ZANSTRA nun in Rechnung zieht, daß die photographische Helligkeit des Zentralsternes nach BRILL etwa der Intensität bei der Wellenlänge  $4250 \text{ \AA}$  entspricht und die visuelle Helligkeit des Nebels im wesentlichen durch die grünen Nebellinien  $N_1N_2$  bedingt ist, setzt er in Analogie zu der auf S. 34 mitgeteilten Tabelle die Differenz  $d$  jener beiden Helligkeiten in Größenklassen zu der Temperatur  $T$  des Zentralsternes in Beziehung. Es ergibt sich dann folgende Skala:

$T$	$35\,000^\circ$	$40\,000^\circ$	$50\,000^\circ$	$60\,000^\circ$	$80\,000^\circ$	$100\,000^\circ$	$150\,000^\circ$	$200\,000^\circ$
$d$	2,4	3,3	4,4	5,3	6,6	7,5	9,0	10,1

mit deren Hilfe für 18 Nebel, für die die erforderlichen Daten zur Verfügung standen, die Temperaturen der Zentralsterne bestimmt wurden. Die Werte liegen im allgemeinen zwischen  $30$  und  $70\,000^\circ$ , nur bei zwei Objekten ergeben sich Temperaturen von  $100\,000^\circ$  und mehr. Der Extremfall ist NGC 6445 ( $134\,000^\circ$ ); hier ist jedoch der große Betrag der Differenz  $d$  und damit die hohe Temperatur sehr wahrscheinlich auf Abblendung des Zentralsternes durch vorgelagerte dunkle Wolken zurückzuführen.

Die Temperaturen der Zentralsterne erreichen also nach der BOWEN-ZANSTRASchen Theorie in einzelnen Fällen zwar sehr hohe Werte; im allgemeinen bleiben sie jedoch in annehmbaren Grenzen und schließen sich mit ihren niedrigsten Werten den Temperaturen der gewöhnlichen O-Sterne an. Damit erscheint auch die Frage der Temperaturen, die zunächst einige Schwierigkeiten bot, einer befriedigenden Lösung entgegen zu gehen.

## G. Zur Kosmogonie der galaktischen Nebel.

Die Erkenntnis der wahren Ursache des Leuchtens der Milchstraßennebel und die Deutung ihrer Spektren bedeutet eine tiefe Bresche in die Mauer, die das Nebelproblem so lange Zeit gegen alle Angriffe geschützt hat. Aber noch bleibt ein wichtiger Punkt ungeklärt, nämlich die kosmogonische Seite des Problems. Welche Rolle spielen diese merkwürdigen Himmelskörper in der Entwicklungsgeschichte des Universums? Die Antwort auf diese Frage wird für die beiden Gruppen von galaktischen Nebeln verschieden lauten; denn die enge Verwandtschaft ihrer Spektren und der Natur ihres Leuchtens beweist wohl die Gleichartigkeit ihrer gegenwärtigen physikalischen Konstitution, deckt aber

anscheinend keine kosmogonischen Beziehungen zwischen diffusen und planetarischen Nebeln auf.

Was die diffusen Nebel betrifft, so sind hier vorläufig alle Erörterungen über ihre mögliche Herkunft und ihre Bedeutung in dem Prozeß der Sternentwicklung müßig; wir nennen nur als häufig vertretene Auffassung die, daß sie vielleicht Reste des Urnebels seien, aus denen sich unser Sternsystem gebildet haben soll. Als sicher darf nach dem früheren wohl ausgesprochen werden, daß diese Nebel nur die erleuchteten Teile sehr viel ausgedehnterer dunkler Wolken sind, die sich als mehr oder weniger zusammenhängende Schicht allenthalben in der Ebene der Milchstraße nachweisen lassen. Ein Analogon dazu bilden vielleicht die Gürtel absorbierender Massen, die wir längs der großen Achse so mancher Spiralnebel vorfinden, und die ein oft benutztes Argument für die Auffassung der Spiralnebel als Milchstraßensysteme darstellen. Sicher werden auch HAGENS Beobachtungen, nach denen schwachleuchtende kosmische Wolken in wechselnder Dichte über den ganzen Himmel verbreitet sind, für die Aufklärung des Problems der diffusen Nebel von wesentlicher Bedeutung sein.

Eine wichtige Frage ist die nach der chemischen Zusammensetzung der Nebel. Bestehen sie nur aus den wenigen Elementen, die sich in ihren Spektren nachweisen lassen, oder sind außerdem noch andere Stoffe vertreten? Wenn man sich vergegenwärtigt, daß für die meisten Elemente die Linien der hohen Anregungszustände, um die es sich hier handelt, tief im Ultraviolett liegen und unseren Beobachtungsmethoden unerreichbar sind, so wird man die zweite Alternative durchaus für möglich halten.

Ein anderes Problem, das wir in diesem Zusammenhange kurz erörtern wollen, ist dieses. Wenn zwischen den hellen diffusen Nebeln und den dunklen kosmischen Wolken ein allmählicher Übergang besteht, wie erklärt sich dann bei der geringen Dichte von  $10^{-20}$  die hohe Opazität der dunklen Nebel, die im Gegensatz zu den fast durchsichtigen hellen Nebeln stellenweise das Sternenlicht um mehrere Größenklassen abschwächen? Die meisten Annahmen führen hier auf unwahrscheinlich große Massen des absorbierenden Mediums. Für die Dunkelwolke im Taurus z. B. findet PANNEKOEK, indem er die Verdunklung als RAYLEIGH-Streuung deutet, eine Masse von mindestens  $4 \cdot 10^9 \odot$ , und auch, wenn man statt dessen Elektronenstreuung voraussetzt, ergibt sich die Gesamtmasse immer noch zu 120 Millionen Sonnenmassen<sup>1</sup>. Den einzigen Ausweg scheint die Annahme zu bieten, daß hellen und dunklen Nebeln zwar dasselbe Substrat zugrunde liegt, dieses aber seine Konstitution je nach dem Grade der Bestrahlung durch Sternlicht verändert. Nur die Strahlungsenergie sehr heißer Sterne (B0 und O) ist imstande,

<sup>1</sup> EDDINGTON, A.: Der innere Aufbau der Sterne S. 490. Berlin: Julius Springer 1928.

das Material in ionisiertem Zustande zu halten. Schon Sterne vom Typus B1 reichen dazu nicht mehr aus, die Atome verbinden sich zu Molekeln und größeren Partikeln, die das Sternlicht nur noch zerstreuen oder reflektieren. Dieser Prozeß schreitet weiter fort, wenn die Bestrahlung noch schwächer wird, bis schließlich bei Sternen späterer Typen als A1 das den Nebel durchsetzende Sternlicht wie durch ein Sieb einfach abgeblendet wird. Auf dem umgekehrten Wege würde sich bei der Annäherung eines B0- oder O-Sternes die dunkle kosmische Staubwolke in einen hellen Gasnebel verwandeln. Es scheint, daß diese in Anlehnung an EDDINGTON skizzierte Anschauung den Beobachtungstatsachen im wesentlichen gerecht wird.

Stellen sich die diffusen Nebel als Sondergruppe von Himmelskörpern dar, deren kosmogonische Bedeutung vorläufig unbekannt ist, so bieten die planetarischen durch ihre enge Verbindung mit dem Zentralstern die Möglichkeit einer Einordnung in das Entwicklungsschema der Sterne. Es steht sogar nichts im Wege, den Zentralstern als die primäre Erscheinung zu betrachten und die planetarischen Nebel nicht als Nebel mit einem Zentralstern, sondern als Sterne mit einer Nebelhülle aufzufassen. Alsdann läßt sich das Problem so formulieren: Stellen diese Objekte ein Stadium der normalen Sternentwicklung dar, und wo ist in diesem Falle ihr Platz in der Entwicklungsreihe, oder handelt es sich um Sterne, die aus irgendwelchen inneren oder äußeren Anlässen von der normalen Entwicklungsbahn abgedrängt worden sind?

Wir haben bereits erwähnt, daß die Zentralsterne durch ihren Spektralcharakter eng mit den WOLF-RAYET-Sternen verwandt sind. Beide Gruppen zeigen typische Emissionsspektren mit breiten hellen Banden des H, He I, He II, C I, C II, N II, O II, O III, Si II, Si III, Si IV u. ä. Es liegt also nahe, die Zentralsterne dort einzureihen, wo die WOLF-RAYET-Sterne hingehören. Dafür sprechen auch die Radialgeschwindigkeiten, deren Mittelwerte für die planetarischen Nebel und die WOLF-RAYET-Sterne fast übereinstimmen und denen der O-Sterne entsprechen (27 km/sek)<sup>1</sup>.

Wie schon früher erwähnt wurde, sind die WOLF-RAYET-Sterne wahrscheinlich als Seitenzweig des O-Typus zu betrachten. Ob es aber ein Stadium ist, das alle Sterne durchlaufen, oder nur einzelne, bleibt eine offene Frage, ehe wir nicht die physikalischen Bedingungen kennen, unter denen die Sternatmosphären zur Linienemission veranlaßt werden. Die Massen der WOLF-RAYET- und O-Sterne liegen nach einer Abschätzung PLASKETS zwischen 10 und 80 Sonnenmassen, im Durchschnitt also nahe der oberen Grenze, bis zu der nach EDDINGTON die Stabilität des Sternes erhalten bleibt. Auch die Massen der planetarischen Nebel sind nach den vorliegenden Abschätzungen Vielfache der Sonnenmasse. Hier auf gestützt hat man die Ansicht ausgesprochen, daß das Auftreten

<sup>1</sup> Vgl. PLASKETT: Publ. Victoria 2, 301. 1924; LUDENDORFF: AN 212, 3. 1920.

der hellen Banden als Zeichen beginnender Instabilität zu deuten sei, die dann weiterhin zur Abscheidung von Masse und damit zur Bildung einer Nebelhülle führen soll. Die planetarischen Nebel wären dann das Endprodukt einer von den O- über die WOLF-RAYET-Sterne führenden Sonderentwicklung der Sterne mit sehr großen Massen.

So plausibel diese Auffassung zunächst klingt, so steht ihr doch eine wesentliche Schwierigkeit entgegen. Nach ziemlich zuverlässigen Abschätzungen ist die absolute Helligkeit der O-Sterne auf  $-4^m$ , die der WOLF-RAYET-Sterne auf wenigstens  $-1^m$  anzusetzen. Für Sterne an der Spitze des Entwicklungsdiagramms sind Werte von dieser Größenordnung ja zu erwarten. Die absolute Helligkeit der Zentralsterne ergibt sich dagegen auf Grund der Parallaxen VAN MAANENS, wie wir sahen, im Mittel zu  $+7^m$ , also 9—12 Größenklassen niedriger. Damit wird zwischen den planetarischen Nebeln und den WOLF-RAYET- bzw. O-Sternen ein scharfer Trennungsstrich gezogen.

Man wird sich natürlich zunächst fragen, ob die Parallaxen, auf denen dies Ergebnis ruht, eine zuverlässige Unterlage bilden. Manche von den Werten, aus denen das Mittel  $\pi = 0,012$  gebildet ist, liegen wohl innerhalb der Fehlergrenze und sind deshalb kaum zu verbürgen. Die größeren unter den 16 Parallaxen erreichen jedoch Beträge, die mit den heutigen Meßmethoden noch erfaßt werden können, und der Mittelwert 0,012 dürfte als reines Messungsergebnis wenigstens größenordnungsmäßig wohl zu verbürgen sein. Dagegen begründet VAN MAANEN selbst die Möglichkeit, daß in die Messungen ein einstweilen noch unbekannter systematischer Fehler eingeht, auf dessen Konto das Ergebnis ganz oder teilweise zu setzen sei.

Wenn man die Parallaxe, was durchaus im Bereich der Möglichkeit liegt, durch 10 dividiert, so daß die planetarischen Nebel in die mittlere Entfernung der O-Sterne gerückt werden, so ergeben sich die absoluten Helligkeiten der Zentralsterne um 5 Größenklassen höher. Aber auch dann bleibt noch ein Helligkeitsunterschied von 5 bis 6 Größenklassen zugunsten der O-Sterne.

Zwei Möglichkeiten sind hier diskutiert worden. GERASIMOVIČ<sup>1</sup> hält an der oben skizzierten kosmogonischen Stellung der planetarischen Nebel fest und sucht das Helligkeitsmanco der Zentralsterne durch die Annahme einer allgemeinen Absorption des Sternlichtes in der Nebelhülle zu erklären. Unter der etwas willkürlichen Voraussetzung, daß bei den Ringnebeln das Intensitätsverhältnis zwischen dem Ring und den zentralen Teilen des Nebels ein Maß für die optische Dicke darstellt, kommt GERASIMOVIČ auf eine durchschnittliche Opacität von fast sechs Größenklassen. Einen so hohen Betrag halten wir jedoch im Hinblick auf die äußerst geringen Dichten der Nebelhüllen für ziemlich unwahrscheinlich. Dazu kommt noch die von GERASIMOVIČ selbst schon her-

<sup>1</sup> AN 225, 89. 1925; Publ. Astron. Soc. of the Pacific 39, 19. 1927.

vorgehobene physikalische Schwierigkeit, wieso der Nebel, der für seine eigene Strahlung vollkommen durchlässig ist, auf das Licht des Zentralsterne in demselben Spektralgebiet eine so starke kontinuierliche Absorption ausüben soll.

Eine ganz andere Lösung versucht DONALD MENZEL<sup>1</sup>, indem er den Gedanken an eine Verwandtschaft von O-Sternen und planetarischen Nebeln fallen läßt und die letzteren als weiße Zwerge betrachtet. Wir kennen eine Gruppe von Sternen, unter ihnen den Siriusbegleiter, die mit „frühem“ Spektraltypus (A oder F) sehr geringe absolute Helligkeit verbinden. Sie lassen sich infolgedessen weder im Zwerg- noch im Riesenast des Entwicklungsdiagramms unterbringen, sondern bilden einen eigenen, den sogenannten dritten Ast, der vielleicht bei den M-Zwergen

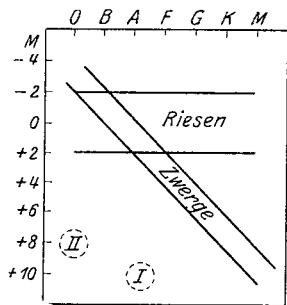


Abb. 18.

RUSSELL - Diagramm. Der Kreis um I deutet die ungefähre Lage der weißen Zwerge an; in das Gebiet II fallen die Zentralsterne der planetarischen Nebel, wenn ihre absoluten Helligkeiten nach VAN MAANENS Paralaxen angesetzt werden.

frühem Typus um A. Das ist vor allem deshalb bemerkenswert, weil die Novae in den späteren Phasen ihrer Entwicklung charakteristische Eigentümlichkeiten der planetarischen Nebel annehmen. Im dritten Stadium erscheinen unter Bildung einer Gashülle um den Stern die  $N_{1-2}$ -Linien, im vierten und anscheinend letzten Stadium die WOLF-RAYET-Emissionen.

Gegen die skizzierte Stellung der planetarischen Nebel hat GERASIMOV u. a. den Einwand erhoben, daß die enorme Dichte in Verbindung mit großer Masse zu sehr beträchtlichen EINSTEIN-Verschiebungen der Spektrallinien führen müßte, die nicht hätten unentdeckt bleiben können. Wir

<sup>1</sup> Publ. Astron. Soc. of the Pacific 38, 295. 1926.

<sup>2</sup> Veröff. d. Univ.-Sternwarte Berlin-Babelsberg 3, H. 4. 1923.

an den Zwergast anschließt (Abb. 18). Die geringe Helligkeit dieser Sterne trotz großer Leuchtkraft führt auf die Annahme sehr kleiner Oberflächen — vorausgesetzt, daß das PLANCKSche Strahlungsgesetz gilt — und, da die Massen größenordnungsmäßig der Sonnenmasse entsprechen, auf außerordentlich hohe Dichten (bis zum Mehrtausendfachen der Sonnendichte). Trägt man die Zentralsterne der planetarischen Nebel nach Spektrum und Helligkeit in das Entwicklungsdiagramm ein, so kommen sie in die Gegend dieser weißen Zwerge zu liegen. BOTTLINGER<sup>2</sup> hat auf die Möglichkeit hingewiesen, daß auch die Novae hier einzuordnen sind; diese haben vor dem Aufleuchten, wie auch nachher wahrscheinlich die Helligkeit eines Zwergsterne, und die einzige Nova (Nova Aquilae 1918), deren Spektrum vor dem Aufleuchten beobachtet worden ist, zeigte ein solches von

sind aber der Meinung, daß Verschiebungen von der Größenordnung 1 oder 2 Angström, um die es sich hier handelt, bei der außerordentlichen Breite der WOLF-RAYET-Banden (bis zu 60 Å) leicht der Entdeckung entgehen können und halten daher diesen Einwand nicht für stichhaltig.

Um uns nicht auf allzu unsicheren Boden zu begeben, wollen wir die Betrachtung hier abbrechen. Vielleicht kommt die Zeit, wo die anscheinend so anomalen Objekte, die wir einstweilen im „dritten Ast“ zusammengefaßt haben, als reguläre Phasen der Sternentwicklung erkannt werden. Umfassen doch die weißen Zwerge, obwohl wir bisher nur wenige davon kennen, innerhalb einer Kugel von 5 Parsek. Radius um die Sonne mindestens 10 vH aller Sternindividuen<sup>1</sup>. Ob die planetarischen Nebel zu ihnen gehören oder zur Gruppe der O-Sterne, ist heute noch eine offene Frage. Doch sind wir geneigt, nach vorsichtiger Abwägung aller Umstände der MENZELSchen Auffassung den Vorzug zu geben.

---

<sup>1</sup> BOTTLINGER, l. c. S. 30.

# Die Schwankungen unseres Zeitmaßes

Von B. MEYERMANN, Göttingen.

Mit 4 Abbildungen.

Die Umdrehung der Erde um ihre Achse, die sich uns im bürgerlichen Leben durch den Wechsel von Tag und Nacht als Zeitmaß aufzwingt, gilt uns auch wissenschaftlich als eine Bewegung, die es uns gestattet, die Zeit zu messen, so daß zu allen Zeiten gleichen Zeitintervallen gleiche Maßzahlen zukommen. Dieses Zeitmaß ist kein absolutes, da wir die Drehung der Erde wie jede Bewegung nur relativ zu einem anderen Systeme, hier dem System der Fixsterne, messen können. Wir nehmen an und können dies ohne Bedenken tun, daß dieses System im Raume sich so bewegt, daß aus seiner Bewegung die relative Umdrehungsgeschwindigkeit der Erde und damit unser Zeitmaß in historischer Zeit keine Änderung erfahren hat, auch in einem gleichen Zeitraum in Zukunft nicht erfahren wird. Eine zweite grundlegende Annahme für die Benutzung der Erdrotation als einwandfreies Zeitmaß ist die, daß die Erde mit gleichförmiger Geschwindigkeit rotiert. Eine Kontrolle der Richtigkeit dieser zweiten Annahme ist möglich, denn ein vergleichbares Zeitmaß ergibt sich aus jeder anderen Bewegung, deren Gesetzmäßigkeit uns bekannt ist, z. B. der Bewegung des Mondes um die Erde oder der Erde, der Venus und anderer Planeten um die Sonne, der Jupitermonde um Jupiter usw., wobei die Störungen des Sonnensystems voll zu berücksichtigen, die des Fixsternsystems Null sind. Aus dem Altertume und Mittelalter sind uns über Finsternisse und Sternbedeckungen eine Reihe von Berichten erhalten, aus denen der Beobachtungsort sowie Tag (das Datum nicht immer) und Stunde festzustellen sind. Der Versuch, diese Daten mit den modernen Beobachtungen von Sonne und Mond mit Hilfe des NEWTONSchen Gravitationsgesetzes in Einklang zu bringen, versagt (HALLEY 1693). Dies besagt, wenn man das Gravitationsgesetz als richtig anerkennt, daß entweder die Umdrehungsgeschwindigkeit der Erde, oder die mittlere Umlaufgeschwindigkeit des Mondes oder die der Sonne, oder alle drei Größen nicht konstant sind. TOBIAS MAYER war der erste, der darauf hinwies, daß infolge der Flutreibung die Rotationsgeschwindigkeit der Erde abnehmen müsse, so daß die Unstimmigkeit in einer Veränderlichkeit der Erdrotation ihren Grund hätte.

Zwar zeigte später LAPLACE (1802, von ADAMS 1853 verbessert), daß

der Mond eine merkbare Beschleunigung in Länge durch die säkulare Abnahme der Exzentrizität der Erdbahn erleidet, damit war aber nur ein Teil der empirisch bestimmten Beschleunigung aufgeklärt.

Die der Erde durch Sonne und Mond aufgezwungene Flutwelle läuft der Erddrehung entgegengesetzt über die Erdoberfläche von Osten nach Westen. Die in ihr enthaltene Energie geht zum Teil durch Reibung an den Küsten, in Flußmündungen, Meerengen, flachen von Festland umgebenen Meeresteilen verloren. Hierdurch übt die Flutwelle eine bremsende Wirkung aus auf den Erdkörper. Die kugelförmig gedachte Erde wird durch die Flutberge in ein verlängertes Rotationsellipsoid verwandelt, dessen große Achse infolge der Flutverzögerung nicht nach dem Monde zeigt, sondern diesem in seiner Bahn stets etwas vorauseilt. Der Mond erleidet hierdurch eine ihn in der Bahnbewegung beschleunigende Störung. In derselben Weise wirkt auch die Sonnenflut beschleunigend auf die Bewegung der Erde in ihrer Bahn und bremsend auf ihre Rotation. Die näheren Umstände dieser Flutwirkungen hat G. H. DARWIN (1) untersucht. Sie lassen sich in sehr einfacher Weise darstellen.

Bezeichnen wir mit:

- $C$  das Trägheitsmoment des Planeten um seine Rotationsachse,
- $r$  den Abstand des Mondes vom Mittelpunkte des Planeten,
- $h$  das Rotationsmoment des ganzen Systems (Impulsmoment),
- $e$  die Gesamtenergie des Systems (kinetische + potentielle),
- $\Omega$  die Winkelgeschwindigkeit des Systemumlaufes um den gemeinsamen Schwerpunkt,
- $n$  die Rotationsgeschwindigkeit des Planeten,
- $M$  die Masse des Planeten,
- $m$  die Masse des Mondes.

Die Rotationsachse des Planeten stehe senkrecht auf der Ebene der kreisförmigen Bahn des Mondes.

Das Rotationsmoment des Planeten um seine Achse ist  $C \times n$ , sein aus dem Umlauf um den Systemschwerpunkt herrührendes Moment ist  $M \left( \frac{m \cdot r}{M + m} \right)^2 \Omega$ . Das Rotationsmoment des Mondes aus seinem Umlaufe um den Systemschwerpunkt ist  $m \left( \frac{M \cdot r}{M + m} \right)^2 \Omega$ . Daher das Gesamtrotationsmoment

$$h = C \cdot n + M \left( \frac{m \cdot r}{M + m} \right)^2 \Omega + m \left( \frac{M \cdot r}{M + m} \right)^2 \Omega = C \cdot n + \frac{M \cdot m}{M + m} \cdot r^2 \Omega.$$

Ist  $\mu$  die Gravitationskonstante, so folgt aus

$$\begin{aligned} \Omega^2 \cdot r^3 &= \mu^2 (M + m) \\ \Omega r^2 &= \mu^{\frac{4}{3}} (M + m)^{\frac{2}{3}} \cdot \Omega^{-\frac{1}{3}} \\ h &= C \left[ n + \mu^{\frac{4}{3}} \frac{M \cdot m}{C} \cdot (M + m)^{-\frac{1}{3}} \cdot \Omega^{-\frac{1}{3}} \right] \end{aligned}$$



Die kinetische Energie der Bahnbewegung beider Körper ist

$$\frac{1}{2}M\left(\frac{m \cdot r}{M+m}\right)^2 \Omega^2 + \frac{1}{2}m\left(\frac{Mr}{M+m}\right)^2 \cdot \Omega^2 = \frac{1}{2} \frac{M \cdot m}{M+m} r^2 \Omega^2 = \frac{1}{2} \mu^{\frac{4}{3}} M \cdot m \cdot (M+m)^{-\frac{1}{3}} \cdot \Omega^{\frac{2}{3}}.$$

Die kinetische Energie der Rotation des Planeten ist  $\frac{1}{2} C \cdot n^2$ .

Die potentielle Energie des Systems ist

$$-\mu^2 \frac{m \cdot M}{r} = -\mu^{\frac{4}{3}} M \cdot m \cdot (M+m)^{-\frac{1}{3}} \cdot \Omega^{\frac{2}{3}}.$$

Daher die Gesamtenergie

$$2e = C \left[ n^2 - \mu^{\frac{4}{3}} \frac{M \cdot m}{C} (M+m)^{-\frac{1}{3}} \cdot \Omega^{\frac{2}{3}} \right].$$

Durch geeignete Wahl der Einheiten für Zeit, Masse und Länge macht man  $\mu^{\frac{4}{3}} \cdot M \cdot m \cdot (M+m)^{-\frac{1}{3}}$  und  $C$  zu Eins und schreibt dann

$$x = \Omega^{-\frac{1}{3}}, \quad y = n, \quad Y = 2e.$$

Dann ist  $h = y + x$ ,  $Y = (h - x)^2 - \frac{1}{x^2}$ .

Hiermit lassen sich die Verhältnisse leicht graphisch darstellen.

Die Energie wird durch Flutreibung vermindert, das Rotationsmoment bleibt erhalten. Im Falle Erde-Mond (die Rotation des Mondes kann vernachlässigt bleiben) haben  $n$  und  $\Omega$  gleiches Vorzeichen und  $n > \Omega$ . Eine Abnahme der Gesamtenergie infolge der Flutreibung wird daher eine Abnahme des Rotationsmomentes der Erde, also eine Abnahme ihrer Rotationsgeschwindigkeit und eine Zunahme des Umlaufmomentes des Systems, also eine Vergrößerung des Abstandes Erde-Mond und damit eine Abnahme der Umlaufgeschwindigkeit des Mondes um die Erde bewirken. Asymptotisch wird sich das System Erde-Mond einem Zustande nähern, in dem die Rotationsgeschwindigkeit der Erde gleich der Umlaufgeschwindigkeit des Mondes ist. Es wird also  $y = \frac{1}{x^3}$ .

Das Rotationsmoment des Mondes um seine Achse und die kinetische Energie seiner Umdrehung könnte den obigen Formeln zugefügt werden. Die auf dem Monde durch die Erde entstehende Flut hat bei diesem bereits erreicht, daß die Winkelgeschwindigkeit der Mondrotation gleich der des Mondumlaufes ist. Die durch die Sonne auf der Erde erzeugte Flut wirkt ähnlich der Mondflut: Die Rotationsgeschwindigkeit der Erde wird verringert, der Abstand Erde-Sonne und damit die Jahreslänge vergrößert.

Die Umdrehungsgeschwindigkeit der Erde, die uns unser Zeitmaß liefert, kann also gar nicht konstant sein, sondern erfährt durch die Flutreibung eine negative Beschleunigung. Trotzdem kann uns die Erdrotation, vorausgesetzt, daß keine andere Störung als die Flutreibung auf sie einwirkt, als einwandfreies Zeitmaß dienen, wenn wir die Beschleunigung der Erdrotation kennen und ihren Betrag an die an der Erddrehung gemessenen Zeiten rechnerisch anbringen. Wir gehen auf

diese Weise von der Erdzeit, der „terrestrischen Zeit“, über auf eine universelle „Inertialzeit“. Unter der Annahme, daß wir die oben besprochenen Beschleunigungen kennen, können wir prüfen, ob diese Inertialzeit wirklich ein einwandfreies Zeitmaß liefert. Wir müßten zu diesem Zwecke Beobachtungen neueren Datums (etwa bezogen auf 1900) vergleichen mit weiter zurückliegenden.

Da wir die Wirkung der Flutreibung, also die Beschleunigungen der Erdrotation und der Längenbewegung von Sonne und Mond nicht kennen müssen wir sie empirisch aus dem Vergleich moderner und alter Beobachtungen ableiten. Stellen die so gefundenen Größen die Beobachtungen innerhalb der zulässigen Fehler gut dar ohne irgendwelche systematischen Abweichungen zu zeigen, so können wir annehmen, daß die von uns abgeleitete Inertialzeit ein wirklich konstantes Maß darstellt.

Statt die Beschleunigung der Erdrotation direkt zu bestimmen und mit ihr die Zeiten auf Inertialzeit zu reduzieren, kann man sie auch in der Darstellung der Orte bewegter Objekte wie Sonne und Mond in der Weise berücksichtigen, daß man die Beobachtungszeit nicht auf Inertialzeit reduziert, sondern die terrestrische Zeit beibehält und dafür der wirklichen Beschleunigung der Mond- und Sonnenbewegung einen solchen Betrag zufügt, daß die gerechneten Orte dieser Gestirne jederzeit den beobachteten entsprechen. Dies ist der Weg, der in Wirklichkeit bis jetzt eingeschlagen ist.

Die mittlere Länge des Mondes und der Sonne lassen sich daher auf zwei Weisen ausdrücken:

$$\begin{aligned} L_{\odot} &= L_{o\odot} + a_{\odot} t_i + \frac{1}{2}(c_{\odot} + b_{\odot}) t_i^2 & \text{A)} \\ L_{\ominus} &= L_{o\ominus} + a_{\ominus} t_i + \frac{1}{2}(c_{\ominus} + b_{\ominus}) t_i^2 & \text{B)} \\ \text{oder} \quad L_{\odot} &= L_{o\odot} + a_{\odot} t + \frac{1}{2}(c_{\odot} + b_{\odot} - \frac{be}{15} \cdot \mu_{\odot}) t^2 & \text{C)} \\ L_{\ominus} &= L_{o\ominus} + a_{\ominus} t + \frac{1}{2}(c_{\ominus} + b_{\ominus} - \frac{be}{15} \cdot \mu_{\ominus}) t^2 & \text{D)} \end{aligned}$$

Hierin bedeuten:  $b_e$  die Gesamtbeschleunigung der Erdrotation, welche die Form haben soll  $b_e = b_{t\odot} + b_{t\ominus} + b_x$ , wo  $b_x$  die aus irgendeiner unbekanntem Ursache,  $b_{t\odot}$  und  $b_{t\ominus}$  die durch die Sonnen- und Mondtiden erzeugten Beschleunigungen der Erdrotation,  $b_{\odot}$  und  $b_{\ominus}$  die durch die Flutreibung erzeugten,  $c_{\odot}$  und  $c_{\ominus}$  die von bekannten Störungen herrührenden Beschleunigungen in mittlerer Länge von Sonne und Mond,  $t$  die seit der Ausgangsepoche verflossene terrestrische Zeit in Jahrhunderten,  $t_i$  dieselbe Zeitspanne in Inertialzeit ausgedrückt,  $t_i = t + \frac{1}{2} b_e t^2$ \*,  $\mu_{\odot}$  und  $\mu_{\ominus}$  die mittlere Bewegung von Sonne und Mond in einer Sekunde. Die beiden Ausdrücke lassen sich leicht ineinander überführen; ein kleines Glied dritter Ordnung ist hier fortgelassen.

\* DE SITTER schlägt für diese Zeit (40) den Ausdruck „Mathematische Zeit“ vor, ich hatte (31) „kosmische Zeit“ vorgeschlagen, „Inertialzeit“ trifft den Begriff wohl am besten.

Eine Überschlagsrechnung möge eine Vorstellung von der Größenordnung der hier auftretenden Zahlen geben. Die Werte der empirisch bestimmten Beschleunigungen weichen bei den einzelnen Autoren voneinander ab wegen der verschiedenen Gewichtsverteilung der einzelnen Finsternisse. Die von FOTHERINGHAM (19) und die damit fast übereinstimmenden von SCHOCH (21) abgeleiteten Werte dürfen wohl als die besten angesehen werden.

Wir können, wie wir später sehen werden, im Ausdruck D)  $b_{\odot} = 0$  setzen.

Hat man aus alten und neuen Finsternisbeobachtungen unter Annahme einer unbeschleunigten Erdrotation, also in terrestrischer Zeitrechnung die Beschleunigung der Sonne in mittlerer Länge gefunden, so gibt dieser Wert direkt die Beschleunigung der Erdrotation, wenn man ihn nach Abzug des Störungsbetrages  $c_{\odot}$  dividiert durch die mittlere Bahngeschwindigkeit der Sonne in 1 Sekunde. Wäre z. B. für die mittlere Länge der Sonne gefunden

$$L_{\odot} = L_{c_{\odot}} + a_{\odot}t + (1''.1 + 1''.50)t^2,$$

so wäre, da  $\mu_{\odot} = \frac{1''}{24,4}$ , die Beschleunigung der Erdrotation in 100 Jahren  $-73''.1$ .

Für die mittlere Länge des Mondes sei gefunden worden:

$$L_{\zeta} = L_{c_{\zeta}} + a_{\zeta} \cdot t + 11''.60t^2.$$

Dann ist demnach laut obiger Formel

$$\frac{1}{2} \left( c_{\zeta} + b_{\zeta} - \frac{b_e \mu_{\zeta}}{15} \right) = 11''.6.$$

$\mu_{\zeta} = 0,55$ ,  $c_{\zeta} = 14''.2$ ,  $\frac{b_e}{15}$  war eben zu  $-73''.1$  gefunden, damit ergibt sich  $b_{\zeta}$  zu  $-31''.1$ . Der größte Teil der beobachteten säkularen Beschleunigung des Mondes rührt demnach her von der Beibehaltung der terrestrischen Zeit. Beim Übergange auf Inertialzeit hätte sie sich zu  $-16,9$  ergeben. Wir werden später auf diese Werte zurückkommen.

Diese aus den Beobachtungen selbst abgeleiteten Werte müßten in Verbindung mit den übrigen Bahnelementen und den Störungen alle Beobachtungen vollständig darstellen, wenn die Erdrotation nur der konstanten Beschleunigung unterworfen ist. HANSEN fand bei der Ableitung seiner bis vor nicht langer Zeit allgemein gebrauchten Mondtafeln (2, 3), die sich gründen auf die Beobachtungen von etwa 1750 bis 1850, ein periodisches Glied, dessen Periode von rund 250 Jahren zwar mit der eines von der Venus herrührenden Störungsgliedes übereinstimmt, dessen Amplitude von etwa  $15''$  sich aber theoretisch in keiner Weise begründen läßt. HANSEN nahm dieses rein empirische Glied in seine Tafeln auf, da diese nur auf diese Weise die Beobachtungen darzustellen vermochten. Dieses Glied, the great empirical term, ist öfters neu be-

rechnet worden, sehr eingehend vor allem durch NEWCOMB untersucht (4 bis 9), da sich bald zeigte, daß HANSENS Mondtafeln mit fortschreitender Zeit die Mondorte nicht mehr darzustellen vermochten. Es ist jedoch nicht gelungen, trotz aller darauf verwandten Mühe einen Ausdruck zu finden, der die aus der reinen Theorie sich ergebenden Mondorte auch nur für wenige Jahre im voraus so zu verbessern gestattete, daß sie sich mit den tatsächlich beobachteten Orten decken (18, 23).

Abb. 1 (nach [10]) zeigt die Abweichungen der tatsächlich beobachteten Längen des Mondes von den mit der reinen Gravitationstheorie errechneten Längen. Die ausgezogene Kurve mit den vielen Zacken ist aus den Greenwicher Beobachtungen, die punktierte Kurve, die von 1860

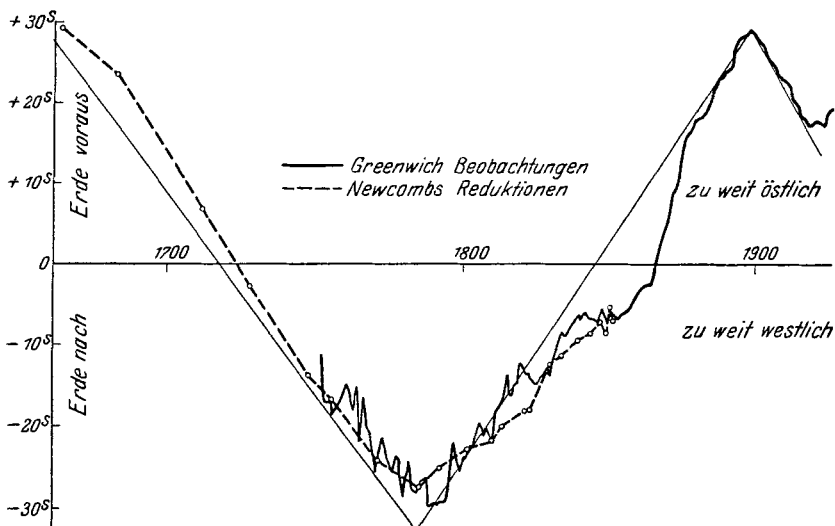


Abb. 1. Zeitkorrektur der Erde aus Mondbeobachtungen.  
(Nach E. W. BROWN aus: Transactions of the Yale-Observatory 3, part IV.)

an mit der anderen zusammenfällt, ist aus den von NEWCOMB reduzierten anderweitigen Beobachtungen abgeleitet. Man erkennt leicht, daß sich der Verlauf der Kurve in erster Annäherung darstellen läßt durch einige gerade Linien, von der die sich meist auch aus geraden Stücken zusammensetzende Kurve ohne erkennbare Gesetzmäßigkeit abweicht. Die großen geraden Linien ersetzen hier das große empirische Glied von HANSEN bzw. NEWCOMB, das die Form

$$13''.60 \cdot \sin(139^\circ \cdot T + 104.2^\circ)$$

besitzt,  $T$  in Jahrhunderten von 1800,0 an gerechnet. Die kleinen unregelmäßigen Abweichungen der Kurve, welche über bleiben, wenn man das empirische Glied abzieht, sind die kleinen Schwankungen, the minor fluctuations des Mondes, über die sehr viel gearbeitet und geschrieben

ist, ohne ihr Wesen zu ergründen oder ein System in sie zu bringen. In der Abbildung ist auffallend der starke Knick der Kurve 1785 und noch auffallender der um 1898, eine Periode von 230 Jahren andeutend.

Die Differenz zwischen Beobachtung und Gravitationstheorie läßt sich nur erklären dadurch, daß entweder ein Störungsglied bei der Berechnung der Mondorte übersehen resp. als scheinbar zu unbedeutend versehentlich fortgelassen ist, oder daß die Rotationsgeschwindigkeit der Erde nicht konstant ist. Die erste Möglichkeit als merkliche Ursache kann als völlig ausgeschlossen betrachtet werden, vor allem nach den Arbeiten von E. W. BROWN (23a). Es bleibt also nur die Annahme, daß die Erdrotationsgeschwindigkeit und damit unser Zeitmaß nicht konstant bzw. gleichmäßig beschleunigt ist. Ist letzteres der Fall, so müssen sich die Schwankungen im Zeitmaße nicht nur am Monde, sondern auch an allen anderen sich nach uns bekannten Gesetzen rasch am Himmel bewegendem Objekten erkennen lassen. Ist für ein solches Objekt z. B. in Rektaszension die Differenz Beobachtung-Rechnung  $\Delta_\alpha$ , ist  $\beta$  der Betrag in Sekunden, um den die Erde einer gedachten sich gleichförmig drehenden und nur der Wirkung konstanter Beschleunigung unterworfenen Erde voraus ist, ist  $\mu_\alpha$  die scheinbare Bewegung des Objektes in Rektaszension in 1 Sekunde, so ist  $\Delta_\alpha = \beta \cdot \mu_\alpha$  und damit  $\beta = \frac{\Delta_\alpha}{\mu_\alpha}$ .

Verlaufen die  $\beta$ , wie sie sich aus den Beobachtungen von Merkur, Venus, Sonne usw. ergeben, in derselben Weise wie die aus den Mondorten sich ergebenden Werte, so kann nur eine Unregelmäßigkeit in der Umdrehungsgeschwindigkeit der Erde die gemeinsame Ursache sein.

Leider sind die Geschwindigkeiten in scheinbarer Rektaszension oder Länge bei den wenigen Objekten, die für diese Untersuchungen in Frage kommen, nicht sehr groß, so daß die unvermeidlichen Beobachtungsfehler die Resultate stark beeinflussen. In erster Linie verwendbar ist die Bewegung der Erde in ihrer Bahn, also der Sonne in ihrer Länge. Ihre scheinbare Bewegung in 1 Sekunde ist etwa  $\frac{1''}{24}$ . Dann folgt der Merkur mit scheinbaren Geschwindigkeiten von  $-\frac{1''}{17}$  bis  $+\frac{1''}{10}$ , Venus mit  $-\frac{1''}{40}$  bis  $+\frac{1''}{17}$ .

Bei allen diesen Objekten ist als ihren Wert herabmindernd zu beachten, daß sie ihre maximalen scheinbaren Geschwindigkeiten in der Nähe der Sonne erreichen, wo sie nicht zu beobachten sind, und daß ihre beobachteten Orte durch starke systematische Fehler entstellt werden. Die meisten Beobachtungen vor 1750 sind für den vorliegenden Zweck überhaupt kaum verwendbar und auch die Beobachtungen von 1750 bis 1840 etwa sind zum Teil auch nur mit Vorsicht zu verwenden. Der Merkur bildet insofern eine Ausnahme, als sich für ihn aus seinen beobachteten Vorübergängen vor der Sonne auch für weiter zurückliegende Zeiten einigermaßen sichere Orte ableiten lassen. Im Mai und November

geht die Erde durch den Knoten der Merkurbahn. Läuft zur selben Zeit auch Merkur durch seinen Knoten in unterer Konjunktion, so sehen wir ihn als kleines schwarzes Scheibchen vor der Sonne vorüberziehen. Aus der beobachteten Eintrittszeit des Merkur auf die Sonnenscheibe und der Austrittszeit gewinnt man einen ziemlich sicheren Ort des Merkur relativ zur Sonne. Brauchbare Beobachtungen dieser Art reichen zurück bis zum Jahre 1677. Bei der kurzen Umlaufzeit des Merkur finden solche Vorübergänge häufig statt (die Intervalle schwanken zwischen 3 und 13 Jahren), so daß wir über eine große Zahl solcher Beobachtungen verfügen.

Die Merkurvorübergänge sind von NEWCOMB (13) schon einmal in der Absicht diskutiert worden, mit ihrer Hilfe zu entscheiden, ob die durch die Mondbeobachtungen angedeuteten Schwankungen in der Erdrotation reell seien. Der Versuch führte seinerzeit zu keinem Erfolge. Neuerdings hat INNES (17) diese Arbeit wieder aufgenommen, die alten Beobachtungen neu reduziert und den NEWCOMBSchen Daten fünf moderne Beobachtungen von 1891 bis 1924 hinzugefügt.

Außerdem hat INNES Beobachtungen der Jupitermonde herangezogen, um die Konstanz der Erdrotation zu kontrollieren. Für die rasch umlaufenden Jupitermonde finden sehr oft Mondfinsternisse statt, die sich leicht vorausberechnen lassen, wenn man die Bahnelemente der Mondbahnen kennt (vgl. die erste Bestimmung der Lichtgeschwindigkeit durch O. RÖMER). Das Verschwinden und Wiederauftauchen der Monde im, bzw. aus dem Schattenkegel des Jupiter findet nicht momentan statt und die Beobachtungen sind daher auch stark mit systematischen Fehlern behaftet, die im wesentlichen von der Lichtstärke des benutzten Fernrohres abhängen. Diese Fehler würden sich allerdings auf ein erträgliches Maß reduzieren lassen, bedenklicher ist es, daß wir noch keine einwandfreie Theorie des Jupitersystems besitzen (24). Die Massen der Monde und damit ihre gegenseitigen Störungen, der Einfluß der Abplattung des Jupiter usw. sind noch nicht genügend bekannt, um auf ihnen eine Theorie des Systems aufbauen zu können, die es gestattete, über lange Zeitintervalle hin die Orte der Monde lediglich auf Grund der Gravitationstheorie richtig darzustellen. Immerhin ist anzunehmen, daß starke Änderungen in der Rotationsgeschwindigkeit der Erde die Abweichungen der beobachteten Orte der Monde von den mit den jetzt bekannten Elementen berechneten Orten merkbar und korrespondierend beeinflussen werden. Wird sich mangels einer guten Theorie des Jupitersystems kein absoluter Wert für die Schwankungen der Erdrotation ableiten lassen, so wird sich doch das Vorhandensein von Schwankungen und deren Vorzeichen nachweisen lassen.

Die beigefügten Abbildungen zeigen, wie die Differenzen Beobachtung — Rechnung bei den angeführten Objekten verlaufen.

In Abb. 2 ist (nach BROWN in den Transactions of the Yale-Obs-

vatory, Bd. 3) als ausgezogene Kurve die Abweichung der Sonne nach den Greenwicher Beobachtungen von ihrem theoretischen Orte gegeben, als gestrichelte Kurve die gleichen Werte des Mondes. Die Ordinaten beider sind jedoch mit den mittleren scheinbaren Geschwindigkeiten umgerechnet in die eventuellen Zeitfehler der Erde. Ist letzterer reell, so müssen die beiden Kurven Ähnlichkeit in ihrem Verlaufe zeigen, da sie dann beide dieselbe Erscheinung beschreiben. Die alten Greenwicher Beobachtungen, besonders die des ersten Drittels des vorigen Jahrhunderts sind notorisch sehr unsicher. Aus dieser Unsicherheit erklären sich die sehr starken Unstimmigkeiten der beiden Kurven bis zu

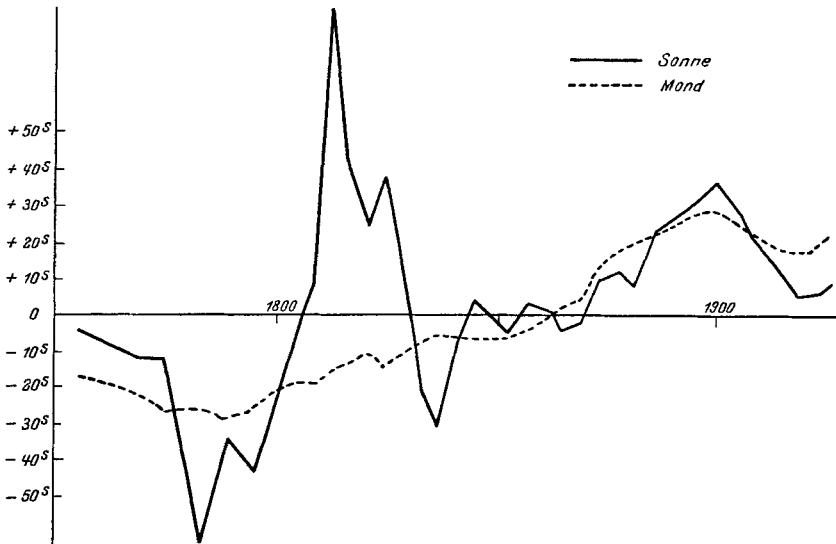


Abb. 2. Zeitkorrektur der Erde aus Sonne (Greenwich) und Mond.  
(Nach E. W. BROWN aus: Transactions of the Yale-Observatory, Vol. 3.)

dieser Zeit. Sie können jedoch den Eindruck nicht verwischen, daß beide Kurven durchaus ähnlich verlaufen.

Abb. 3 (17) zeigt den Verlauf der Abweichungen des Mondes und des Merkur von ihren theoretischen Orten, ebenfalls bereits umgerechnet in den zeitlichen Betrag, um den die Erde in ihrer Drehung einer gleichmäßig rotierenden Erde vor oder nach ist. Auch hier können die großen Abweichungen der beiden Kurven voneinander in den früheren Jahrzehnten, wenn man die Unsicherheit der Merkurbeobachtungen in Betracht zieht, das Bild einer guten Übereinstimmung besonders in den letzten Jahrzehnten nicht stören. Die großen Knicke in der Mondkurve Ende des 18. und des 19. Jahrhunderts sind auch in der Merkurkurve erkennbar. Für die Jahre 1910 bis 1923 ist das aus den Beobachtungen der beiden inneren Jupitermonde gefundene Resultat angegeben. Der ab-

solute Betrag ist durch eine additive Konstante in den Bereich der beiden anderen Kurven gebracht, wichtig ist lediglich die Richtung des Kurvenstückes, aus der hervorgeht, daß auch nach den Beobachtungen der Jupitermonde in den beiden ersten Jahrzehnten dieses Jahrhunderts die Erde etwas zu langsam rotierte.

Beim Vergleich der durch den Mond und die Merkurdurchgänge gegebenen Kurven seit 1800 fällt auf, daß die Amplitude der Merkurkurve eine wesentlich geringere ist als die der Mondkurve. Nun stammen die theoretischen Merkurorte, mit denen die beobachteten Orte verglichen sind, aus den Tafeln von LEVERRIER (25). Diese stützen sich vor allem

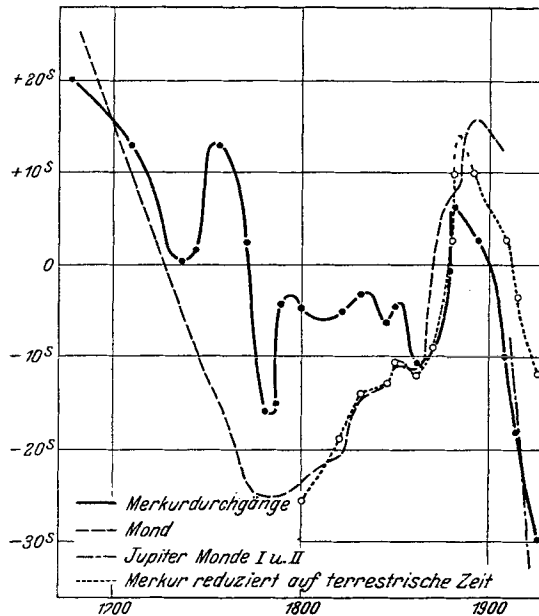


Abb. 3.

auf 240 Pariser Merkurbeobachtungen aus den Jahren 1801 bis 1828 und auf 157 ebenfalls in Paris beobachtete Merkurorte aus den Jahren 1836 bis 1842. Während dieser ganzen Zeit war die Rotationsgeschwindigkeit der Erde ausweislich der Mondkurve annähernd gleichbleibend größer als ihr Mittelwert. Die LEVERRIERSchen Tafeln sind also aufgestellt mit einem Zeitmaße, das von dem mittleren Zeitmaße abweicht. In den Jahren 1800 bis 1842 müssen die theoretischen Orte zusammenfallen mit den beobachteten. Die Merkurkurve muß also mit der Nulllinie zusammenfallen oder ihr parallel sein, wie es in der Abbildung auch der Fall ist. Solange die Rotationsgeschwindigkeit gleichmäßig um denselben Betrag größer ist als ihr Mittelwert, wird die Merkurkurve diese mittlere Richtung beibehalten. Nimmt die Rotationsgeschwindigkeit noch mehr



zu, wie dies um 1860 der Fall ist, so steigt die Merkurkurve, wenn auch nicht so steil wie die Mondkurve, und umgekehrt, wenn die Geschwindigkeit abnimmt, so fällt die Kurve und zwar steiler als die Mondkurve. Man kann in roher Annäherung die LEVERRIERSchen Tafeln auf die mittlere Rotationsgeschwindigkeit der Erde reduzieren in ihrer Wirkung auf die Merkurkurve, indem man die Nulllinie parallel legt der mittleren Steigung der Mondkurve in den Jahren 1800 bis 1842. Die so geänderte Merkurkurve ist in der Abbildung gestrichelt eingetragen. Die Übereinstimmung mit der Mondkurve ist überraschend gut; selbst in Kleinigkeiten ähneln sich die beiden Kurven. Diese gute Übereinstimmung berechtigt wohl zu der Annahme, daß tatsächlich die LEVERRIERSchen Tafeln für Merkur (und dasselbe wird auch für die anderen Planeten und die Jupitermonde gelten) fehlerhaft sind, weil ihnen ein falsches Zeitmaß zugrunde liegt. Eine Neubearbeitung der Merkurtafeln unter Berücksichtigung der wegen der Zeitschwankungen auf Inertialzeit oder terrestrische Zeit reduzierten Beobachtungen erscheint dringend nötig, zumal zu erwarten ist, daß sich dabei auch für die Perihelbewegung ein anderer Wert herausstellen wird, was für die Folgerungen aus der Relativitätstheorie von Bedeutung sein kann.

Abb. 4 gibt nach GLAUERT (14) den Verlauf der unerklärten Schwankungen in den Bewegungen von Erde, Merkur, Venus und Mond. GLAUERT leitet für diese Objekte die Differenzen  $\Delta\lambda$  zwischen den scheinbaren theoretischen Längen  $\lambda$  und den beobachteten Längen aus den Greenwicher Beobachtungen von 1865 bis 1914 ab. Nach dem oben Gesagten wäre  $\Delta\lambda = \beta \cdot \mu\lambda$ . GLAUERT bestimmt nicht  $\beta$  selbst, sondern die dem Werte  $\beta$  entsprechende Abweichung  $dl$  der heliozentrischen Länge der Erde, indem er setzt:

$$\Delta\lambda = A \cdot dL + B \cdot dl,$$

wo  $dL$  die dem  $\beta$  entsprechende Abweichung der heliozentrischen Länge des Planeten bedeutet und  $A$  und  $B$  bekannte Koeffizienten sind zum Übergange vom heliozentrischen auf den geozentrischen Ort. Da  $\frac{dl}{dL}$  das Verhältnis der mittleren heliozentrischen Längenbewegungen Erde-Planet und daher konstant ist, kann man schreiben  $dl = p \cdot dL$  und damit  $\Delta\lambda = (A + pB) \cdot dL = a \cdot dL$ .

Aus den  $n$ -Beobachtungen eines Jahres ergibt sich so der Mittelwert

$$dL = \frac{\sum n \cdot a \cdot \Delta\lambda}{\sum n \cdot a^2}, \quad dl = p \cdot dL.$$

Die so gefundenen Werte von  $dl$  wären in Zeitfehler der Erde überzuführen durch Division durch die Bahngeschwindigkeit der Erde pro Sekunde.

Ein Blick auf die Abb. 4 zeigt die überraschende Übereinstimmung der Kurven und läßt keinen Zweifel zu an der Richtigkeit der Voraussetzung, unter der sie abgeleitet sind.

Auch von Mars sind die Beobachtungen eingehend diskutiert worden (15, 16). Die Marskurve zeigt im großen und ganzen denselben Verlauf wie die der anderen Planeten, die an einzelnen Stellen auftretenden größeren Abweichungen werden ihren Grund haben in der geringen scheinbaren Geschwindigkeit des Mars und den großen systematischen Fehlern, mit denen die Marsbeobachtungen behaftet sind, zum Teil wird hier dasselbe gelten, was oben bezüglich des Merkur gesagt worden ist: Die theoretischen Grundlagen bedürfen einer Neubestimmung unter Berücksichtigung der Zeitschwankungen. Erst nach dieser Neubestimmung, die in einem schrittweisen Näherungsverfahren erreicht werden muß, hat eine Diskussion der dann eventuell noch übrigbleibenden Differenzen in den für den Mond und die einzelnen Planeten sich ergebenden Kurven, vgl. DE SITTER (41), Aussicht auf reelle Ergebnisse, was zur Zeit nicht wahrscheinlich ist.

Als Resultat aller hier besprochenen Untersuchungen darf als sicher angenommen werden, daß die Rotation der Erde unregelmäßigen Schwankungen unterworfen ist. Dabei kann der jährliche Gang der Erde (die Worte Gang und Stand in dem bei Uhren üblichen Sinne gebraucht) bis

über 1 Sekunde + oder - sein und der Stand der Erde kann Werte von  $\pm 30$  Sekunden (vielleicht auch viel mehr) erreichen. Für unsere genaue Zeitmessung ist diese Tatsache von außerordentlicher Bedeutung, besonders wenn es uns nicht gelingt, einen gesetzmäßigen Verlauf der Schwankungen unseres Zeitmaßes festzustellen. Wäre die Erdrotation nur einer konstanten Beschleunigung unterworfen, so könnten wir jederzeit, wie oben besprochen, unter Benutzung der Gravitationsbewegungen des ganzen Sonnensystems von der terrestrischen beobachteten Zeit auf

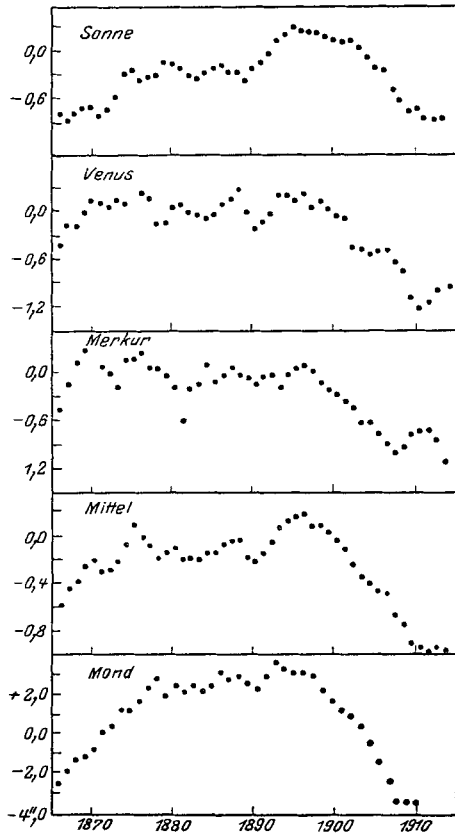


Abb. 4. Zeitkorrektur der Erde aus Sonne, Venus, Merkur, Mond.

(Nach GLANERT: Month. Not. 75, 489.)

die Inertialzeit übergehen. Erleidet die Erdrotation Schwankungen, deren Gesetze wir nicht kennen, so sind wir zu diesem Übergange von terrestrischer zu Inertialzeit nicht mehr ohne weiteres in der Lage. Wir können nur post festum von Fall zu Fall aus der Beobachtung des ganzen Sonnensystems, vor allem des Mondes, die Reduktion der beobachteten Zeiten, die wir als „Julianische“ Zeiten bezeichnen mögen, auf die uns theoretisch bekannten, ungestörten, terrestrischen Zeiten bestimmen und von diesen auf die Inertialzeiten übergehen. Es sind nicht nur die bisher je in einem individuellen Zeitmaße stehenden Tafeln aller Planeten und Monde in terrestrischer oder Inertialzeit zu geben, sondern für jede sorgfältige Bahnbestimmung sind die Beobachtungen, so wie man sie auf ein gemeinsames Äquinox bezieht, auch auf terrestrische oder Inertialzeit zu reduzieren. Vielleicht ist es später möglich aus laufenden Mondbeobachtungen schon nach wenigen Wochen die Zeitkorrekturen mit einer für die praktischen Bedürfnisse genügenden Genauigkeit zu veröffentlichen.

Es fragt sich nun, welche Ursache die beschriebene Erscheinung hervorrufen mag, denn wenn wir diese Ursache kennen, so besitzen wir vielleicht die Möglichkeit, die Schwankungen der Erdrotation rascher und sicherer aus anderweitigen Beobachtungen zu bestimmen, als dies uns zur Zeit mit Hilfe der bisher angewandten astronomischen Beobachtungen möglich ist.

Daß irgendeine äußere Ursache in Frage kommt, ist nicht sehr wahrscheinlich. Die Vermutung von FOTHERINGHAM (20), daß, wie er es nennt, „Trepidations“ oder wie es BROWN (13) einmal früher ausdrückte: „a surge spreading through the solar system and affecting planets and satellites the same way“, verantwortlich zu machen sein für die gemeinsamen Längenschwankungen aller Objekte dürfte zu gesucht sein, solange man die Erscheinung durch eine ungezwungenere Annahme erklären kann. Daß die von FOTHERINGHAM abgeleiteten Schwankungen im Verhältnis der Massen Venus-Sonne, falls sie überhaupt reell sind (26), irgendwelchen ursächlichen Zusammenhang mit den Zeitschwankungen besitzen, ist sehr unwahrscheinlich.

Daß Schwankungen in der Einwirkung des Mondes auf die Erdrotation vermittels der Flutreibung nicht in Frage kommen, ist auch einleuchtend, denn die Flutreibung kann nur negative, nie positive Beschleunigungen hervorbringen. Die Erdrotation erfährt aber sehr starke positive Beschleunigungen, gegen die die gewöhnliche Beschleunigung durch die Flutreibung verschwindend klein erscheint. Wir müssen die Ursache der Schwankungen daher in der Erde selbst suchen. Für die unregelmäßigen Schwankungen in der Erdrotation scheinen nur zwei Erklärungen möglich zu sein. Die erste besteht in der Annahme von Schwankungen des Trägheitsmomentes der Erde, die zweite in der Annahme einer dauernden Westdriftes der Erdmantels über den Erdkern

hin mit Schwankungen in der Reibung in der Zwischenschicht zwischen Mantel und Kern.

Lokale Niveauänderungen, wie sie LARMOR (27) zum Teil annimmt, reichen so, wie wir sie beobachten können, nicht aus, um das Trägheitsmoment der Erde hinreichend zu ändern, um die Beschleunigungen in Rotation zu erklären.

SCHULER (28) denkt an Massenverlagerungen, die dadurch zustande kommen, daß das in warmen Gegenden verdunstende Wasser in manchen Jahren sich an den Polen stärker als Eis niederschlägt, in anderen Jahren das Eis dort stärker abschmilzt. (Es handelt sich hier nur um die kleinen in den letzten 200 Jahren beobachteten Schwankungen, nicht um die in früheren Entwicklungsstadien der Erde eventuell eingetretenen Verdampfungen großer Meeresteile durch Magmaaustritte größten Stiles und entsprechender Belastungen der Polkappen mit Eis (und Abschwemmungen des Festlandes durch Dauerregen), was Verschiebungen der Erdkruste zur Folge haben mochte). Für eine Abschätzung der Wirkung solcher Massentransporte kommen nur die Gebiete der Polkappen in Frage, in denen das Eis auf Festland aufliegt, da eine Vermehrung des im Wasser schwimmenden Eises das Meeresniveau am Äquator nicht ändert. Rechnet man am Südpol Land bis  $20^\circ$  Poldistanz, so gäbe dies für die Eisablagerung eine Fläche von  $15,4 \times 10^6$  qkm. Am Nordpol ist die Landverteilung etwas verwickelt. SCHULER schätzt die hier dauernd mit Eis bedeckte Fläche auf ebenfalls  $15 \times 10^6$  qkm. Im ganzen stehen so  $30 \times 10^{12}$  qm zur Ablagerung zur Verfügung. Ändert sich die Mächtigkeit dieser Eisdecke um 11 m, so entspricht dies einer Wasserhöhe von 10 m und einer Masse von  $3 \times 10^{14}$  Tonnen. Diese beiden zusätzlichen Eiskappen haben ein Trägheitsmoment um die Erdachse von  $\Theta = 11,2 \times 10^{20}$  km<sup>2</sup> Tonnen. Stammt das in Eis verwandelte Wasser von der ganzen Erde mit Ausnahme der Polkappen, so wäre die Änderung des Trägheitsmomentes der Erde  $68 \times 10^{20}$  km<sup>2</sup> Tonnen. Das Trägheitsmoment der Erde ist  $82 \times 10^{27}$  km<sup>2</sup> Tonnen. Da das Rotationsmoment der Erde durch den Massentransport sich nicht ändert, ist, wenn  $K$  das Trägheitsmoment und  $\Omega$  die Winkelgeschwindigkeit bedeuten,

$$\frac{dK}{K} = - \frac{d\Omega}{\Omega}.$$

Dies gibt für ein Jahr  $= \frac{68 \times 10^{20} \times 366,25 \times 24 \times 60 \times 60}{82 \times 10^{27}} = -2,6$  Sek.

Eine Änderung der Mächtigkeit des Eises der Polkappen um 11 m würde also eine Änderung in der Erdrotation von der beobachteten Größenordnung hervorbringen. An den Alpengletschern sind Änderungen von 15 m beobachtet worden, also sind ähnliche Änderungen an den Polkappen in längeren Perioden wärmerer oder kälterer Jahre wohl denkbar. Dann müßte aber der mittlere Meeresspiegel sich um etwa 70 cm ändern. Um 1898 müßte ein solcher Sprung aufgetreten

sein. In Wirklichkeit hält sich die Höhe des Mittelwassers aller Meere fast unverändert auch über jenes kritische Jahr hin.

E. W. BROWN (10) vermutet, daß sich das Trägheitsmoment der Erde ändert, entweder durch eine gleichmäßige Ausdehnung bzw. Zusammenziehung des ganzen Erdkörpers oder durch ein Heben und Senken des Erdmantels. Im ersten Falle ist  $dr = -\frac{r \cdot d\Omega}{2 \cdot \Omega} = 10$  cm für eine Änderung von 1 Sekunde pro Jahr. Ändert sich der Radius des Erdkernes nicht, sondern hebt und senkt nur die Schicht zwischen Kern und Mantel letzteren, so ergibt sich eine größere Änderung des äußeren Erdradius. Ist  $K$  das Gesamtträgheitsmoment der Erde,  $k$  das des Erdmantels, so ist

$$\frac{dk}{K} = -\frac{d\Omega}{\Omega}.$$

Nimmt man die Dicke des Erdmantels zu  $d = 100$  km, die mittlere Dichte der Erde zu  $\sigma_e = 5,6$ , die des Mantels zu  $\sigma_k = 2,6$ ,  $r$  für Mantel und Kern gleich. Dann ist  $K = \frac{1}{3}Mr^2$ ,  $k = \frac{2}{3}mr^2$  und damit

$$dr = -\frac{Mr}{4m\Omega} = \frac{r^2 \cdot \sigma_e}{4 \cdot 3 \cdot d \cdot \sigma_k \cdot \Omega} = 260 \text{ cm für 1 Sek. pro Jahr.}$$

Einer Änderung von 3 Sekunden entspräche demnach eine Hebung oder Senkung von etwa 8 m. Die dadurch bedingten Druckänderungen längs der Oberfläche würden bei homogen aufgebautem Mantel bei weitem nicht ausreichen, irgendwelche äußerlich erkennbaren Änderungen in ihm hervorzurufen. Der Erdmantel ist jedoch keineswegs homogen aufgebaut, sondern enthält in Mächtigkeit, Schichtung usw. große Verschiedenheiten. Durch Verwitterung und meteorologische Abtragungen werden immer neue lokale Spannungen erzeugt werden und es wäre daher wohl denkbar, daß die zusätzliche Spannung durch die Hebung des Erdmantels imstande wäre, Erdbeben auszulösen. Ein klarer Zusammenhang zwischen Erdbeben und Zeitschwankungen hat sich bisher noch nicht gezeigt (29, 30). Vielleicht wird die Bearbeitung der erst seit einigen Jahrzehnten vorhandenen Seismogramme, die die seismische Unruhe der Erde nicht nur an den großen Beben zu messen gestattet, solche Zusammenhänge aufdecken.

Sollte das große periodische Glied in der Zeitschwankung sich in Zukunft als reell erweisen, so legt die BROWNSche Hypothese es nahe, eine Parallele zu ziehen zwischen den Schwankungen des Erdradius und den Pulsationen einer Gaskugel, wie wir sie annehmen zur Erklärung des Lichtwechsels gewisser veränderlicher Sterne, obschon es sich hier um ganz andere Zustandsbedingungen handelt.

Die zweite Möglichkeit, die Schwankungen der Erdrotation zu erklären, liegt in der Wahrscheinlichkeit, daß der Erdmantel, der von dem Erdkerne durch eine zähflüssige Schicht getrennt ist, infolge der Flutreibung eine dauernde Drift von Ost nach West über den Kern hin besitzt (30). Solange der Reibungswiderstand zwischen Mantel und Kern

konstant bleibt, ist auch die Drift konstant. (Die kurzperiodischen Schwankungen in den Tiden heben sich schon im Monat bzw. im Jahre auf.) Wir würden dann von der Erdoberfläche aus etwa mit Hilfe des Mondes eine gleichmäßige Rotation der Erde beobachten. Daß der Erdkern schneller rotiert als der Mantel, können wir nicht erkennen. Die bremsende Wirkung der Gezeiten überträgt sich durch die reibende Zwischenschicht auf den Kern und erteilt so der ganzen Erde die Beschleunigung, die wir etwa mit Hilfe des Mondes oder der Sonne beobachten. Sobald sich die Reibung zwischen Mantel und Kern ändert, muß sich gleichzeitig die Drift des Mantels über den Kern hin ändern. Wird die Reibung größer, so wird die Drift geringer, die scheinbare Rotationsgeschwindigkeit der Erde nimmt zu. Wird die Reibung geringer, so tritt das Gegenteil ein.

Eine Änderung in der Reibung ist wohl möglich. Zunächst können Zustandsänderungen eintreten in der Zwischenschicht, wie sie auch BROWN annehmen muß, um ein Heben und Senken des ganzen Erdmantels zu erklären. Die Grenze zwischen Mantel und Kern ist vielleicht für das dort vorhandene Material bezüglich seines Zustandes ein umkämpftes Gebiet, in dem schon kleine Schwankungen der gegebenen Bedingungen Zustandsänderungen hervorrufen. Ein Anwachsen bzw. Abschmelzen des Mantels oder Kernes würde den Abstand zwischen den festen Grenzänden und damit die Reibung verändern. Aber auch ohne Zustandsänderungen sind Schwankungen in der Reibung denkbar. Mit Sicherheit wissen wir aus seismischen Beobachtungen, daß die Dicke des Erdmantels sehr verschieden ist. Die Kontinentalschollen tauchen viel tiefer in die als Magma bezeichnete Zwischenschicht als die Gebiete der großen Ozeane. Wenn nun auch die Oberfläche des Kernes nicht rotationssymmetrisch geformt ist, sondern Erhebungen und Vertiefungen aufweist, oder etwa ein dreiachsiges Ellipsoid bildet (42), so wird bei der Drift des Mantels der Widerstand schwanken, je nach den Verdrängungswegen, zu denen das Material der Zwischenschicht gezwungen wird. Bleibt die Form des Kernes und des Mantels ungeändert, so werden sich die Verhältnisse nach jedem vollen Driftumlaufe wiederholen. Es wird sich also eine Periode erkennen lassen in den Zeitschwankungen. Vielleicht ist diese Periode ausgedrückt in dem großen empirischen Gliede HANSENS und NEWCOMBS mit der Umlaufszeit von etwa 240 bis 270 Jahren. Die Driftperiode beträgt dann 240 bis 270, oder bei elliptischem Kernäquator 480 bis 540 Jahre. Die Hypothese der Westdrift des Mantels findet eine Stütze in dem Auftreten dieser Periode, in einem wichtigen Gliede der erdmagnetischen Elemente. Hat der Erdmagnetismus zu einem Teile seinen Sitz im Kerne und liegt das Feld dieses Teiles nicht rotationssymmetrisch zur Erdachse, so muß der Erdmagnetismus Schwankungen aufweisen, welche die Periode der Drift zeigen.

Eine Periode von 270 (540) Jahren bedeutet eine Driftgeschwindig-

keit von  $1^{\circ}34$  ( $0^{\circ}67$ ) oder am Äquator einen Weg von etwa 150 (75) km im Jahre. Das am Kern gemessene Jahr ist um  $5\frac{1}{2}$  (2,7) Minuten länger als das von uns an der Oberfläche gemessene Jahr. Um die Zeitschwankungen hervorrufen zu können, müßte die Reibung sich um etwa 1 (2) vH ändern können, was kein sehr großer Wert zu sein scheint.

Wäre die Hypothese der Manteldrift richtig, so könnte man aus ihr weitere geophysikalische Folgerungen ziehen. Finden die vermehrten Bremsungen an einzelnen Kontinentalschollen statt, so werden Spannungen in den dünnen, die Schollen verbindenden Teilen auftreten. Eine gegenseitige Lagenänderung der Schollen, wie sie WEGENER z. B. bezüglich Amerikas zu Europa-Asien-Afrika vermutet, wäre daher wohl denkbar, besonders in einem Entwicklungsstadium der Erde, in dem das Festland mehr als jetzt durchsetzt war mit flachen Meeresbecken, die mit den großen Ozeanen, in denen sich die Gezeitenwelle voll entwickeln konnte, durch breite Kanäle in Verbindung standen. Die Flutreibung wirkt sich im wesentlichen in diesen Becken aus, in denen die Gezeitenströme und damit deren Reibung am Grunde groß ist. TAYLOR (37) hat numerisch nachgerechnet, wie groß der Reibungsverlust der Gezeitenströmung in der Irischen See ist. Experimentell ist bekannt, welche Reibung strömendes Wasser auf seine Begrenzung ausübt. Da die Gezeitenströme in der Irischen See nach Größe und Dauer bekannt sind, läßt sich ein genäherter Wert für die Reibungsarbeit ermitteln. TAYLOR findet je nach der angenommenen Beschaffenheit des Bodens und damit des Reibungskoeffizienten 1300 oder 1040 Erg pro qcm und Sekunde. Andererseits läßt sich aus den bekannten Strömungsgeschwindigkeiten in den Querschnitten des nördlichen und südlichen Kanales, durch welche die Gezeiten in die Irische See ein- und austreten, berechnen, wieviel Energie einschließlich der dort direkt vom Monde erzeugten in die Irische See hineintransportiert und dort verloren wird. TAYLOR findet einen Energieverlust von 1530 Erg pro qcm und Sekunde in auffallend guter Übereinstimmung mit dem auf dem anderen Wege gefundenen Resultate. Diese Werte gelten für Springflut. Im Mittel ist etwa der halbe Wert zu setzen. Die Fläche der Irischen See ist etwa  $3,9 \times 10^{14}$  qcm, die in ihr pro Sekunde geleistete Reibungsarbeit daher 2,5 bis  $3,0 \times 10^{17}$  Erg.

Nach JEFFREYS (38) leistet die Gezeitenreibung rund  $1,4 \times 10^{19}$  Erg. Demnach würde die Irische See allein schon etwa  $\frac{1}{50}$  der Gesamtreibung der Flut liefern. War in früheren Zeiten das Festland wesentlich mehr durch flache Seen wie die Irische See unterteilt und lagen etwa weite Gebiete im Niveau des mittleren Niedrigwassers, so daß starke Tidenströmungen über sie hinweggingen, so mußte der Mantel eine wesentlich stärkere Drift aufweisen. Kam es dann an begrenzter Stelle etwa durch Festfahren einer besonders tief eintauchenden Scholle am Kern zu großem Widerstande gegen die Drift, so konnten wohl geologisch form-

bildende Kräfte auftreten. Mit der Annahme des über dem Kerne verschieblichen Mantels läßt sich auch die ungewöhnliche Lage der Magnetpole, sowie das Vorkommen eiszeitlicher Spuren in den Tropen und tropischer Spuren in den heutigen Polargegenden erklären, worauf schon öfter hingewiesen ist, z. B. (32 bis 36). Kommt es z. B. zu einem Festfahren des Mantels an den Polen etwa durch Senken der Oberfläche durch steigende Eisbelastung, und liegen die durch die Reibung entstehen den Momente nicht achsensymmetrisch, so fällt die Rotationsachse des Mantels nicht mehr zusammen mit der des Kernes, der Mantel rollt auf dem Kerne und führt die früheren Polgebiete in niedrigere Breiten.

Die Richtigkeit der Drifttheorie vorausgesetzt haben wir die Möglichkeit, uns eine Vorstellung zu machen von der Viskosität des Magmas. Ist  $\mu$  der Zähigkeitsfaktor der Magmaschicht,  $\Delta$  ihre Dicke,  $r$  der Radius des Kernes,  $D$  die Drift des Mantels über den Kern, dann ist das Drehmoment, das von einer Zone der geographischen Breite  $\varphi$  und der linearen Breite  $r \times d\varphi$  auf den Kern übertragen wird

$$M_\varphi = 2 \cdot r \cdot \cos \varphi \cdot \pi \cdot r \cdot d\varphi \cdot r \cdot \cos \varphi \cdot D \cdot r \cdot \cos \varphi \frac{\mu}{\Delta}.$$

Das Gesamtmoment ist

$$M = \frac{4\pi D}{\Delta} \cdot \mu \cdot r^4 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^3 \varphi d\varphi = \frac{8 \cdot \pi \cdot D \cdot r^4 \cdot \mu}{3 \cdot \Delta}$$

Dies Moment bewirkt eine Beschleunigung  $b$  des Trägheitsmomentes  $T$  der Erde. Es ist daher, da Trägheitskräfte nicht zu berücksichtigen sind,  $M = T \cdot b$ . Folglich

$$\mu = \frac{T \cdot b \cdot 3 \cdot \Delta}{8 \cdot \pi \cdot D \cdot r^4} = \frac{r^2 \cdot \rho \cdot b \cdot \Delta}{6 \cdot D}$$

Hierin ist

$$\rho = 5,3, \quad r = 6,3 \cdot 10^8, \quad b = \frac{70 \cdot 15}{206265 (100 \cdot 365 \cdot 86400)^2}.$$

Dazu kommt, wenn ausgedrückt ist  $\Delta$  in Kilometern der Faktor  $10^5$ ,  $D$  in Graden pro anno der Faktor  $\frac{1}{57 \cdot 355 \cdot 86400}$ .

Damit ergibt sich der Wert  $\mu = \frac{60 \cdot \Delta}{D}$ .

Die Periode der Drift ist 270 Jahre,  $D$  daher 1,34 und damit

$$\mu = 45\Delta.$$

Für  $\Delta$  kann man vielleicht 10 km setzen, also  $\mu = 450$ . Das Magma wäre etwa elfmal so dickflüssig wie Glyzerin bei 0° C. (Bei elliptischem Kernäquator 22mal so dickflüssig.)

Von Interesse ist nun noch die nicht von der Flutreibung, sondern von einer unbekanntten Ursache herrührende Beschleunigung der Erdrotation. Wir hatten S. 96 gefunden, daß  $b_C = -31''$ . Ferner hatten wir früher (S. 93) geschrieben



$$h = Cn + \frac{M \cdot m}{(M + m)^{\frac{1}{3}}} \cdot \frac{\mu^{\frac{4}{3}}}{\Omega^{\frac{1}{3}}}.$$

Daraus folgt

$$C \cdot dn = \frac{M \cdot m}{M + m} \cdot \frac{r^2}{3} \cdot d\Omega.$$

Da  $C$  genähert  $= \frac{1}{3}M\Omega^2$  gesetzt werden kann, ist

$$dn = \frac{m}{M + m} \cdot \frac{r^2}{\varrho^2} \cdot d\Omega.$$

Nehmen wir an die Maße der Erde  $M = 1$ ,

die Maße des Mondes  $m = \frac{1}{81}$ ,

der Erdradius  $\varrho = 1$ ,

der Mondbahnradius  $r = 60$ ,

so wird  $dn = \frac{60^2}{82} d\Omega = 43,9 d\Omega$ .

Die aus der Reibung der Sonnentide entstehende Beschleunigung der Umlaufgeschwindigkeit der Erde um die Sonne erhält aus einer gleichen Rechnung einen Faktor von der Größenordnung  $10^9$ . Die Bahnbeschleunigung der Erde durch die Sonnentide verschwindet daher völlig gegenüber der entsprechenden Beschleunigung der Erdrotation,  $b_{\odot} = 0$ .

Für das Verhältnis der Beschleunigungen durch die Gezeiten  $\frac{b_{\zeta}}{b_{\zeta\odot}}$  wird man setzen können das Verhältnis der Tidenhübe mal dem der Tidenumlaufgeschwindigkeiten oder das Verhältnis der Quadrate der Tidenhübe mal dem der Umlaufgeschwindigkeiten. Wir hätten also

$$\begin{aligned} \frac{b_{\zeta}}{b_{\zeta\odot}} &= \frac{m_{\zeta} \cdot r_{\zeta}^3 \cdot 352,8}{m_{\odot} \cdot r_{\zeta}^3 \cdot 366,2} = H_1, \quad \text{oder} \quad \frac{m_{\zeta}^2 \cdot r_{\zeta}^6 \cdot 352,8}{m_{\odot}^2 \cdot r_{\zeta}^6 \cdot 366,2} = H_2 \\ \frac{b_{\zeta\odot}}{b_{\zeta\odot} + b_{\zeta}} &= \frac{H_1}{1 + H_1} \quad \text{oder} \quad = \frac{H_2}{1 + H_2}. \quad \text{Ferner ist } \frac{b_{\zeta}}{b_{\zeta}} = 43,9 \\ b_{\zeta\odot} + b_{\zeta} &= b_{\zeta} \cdot 43,9 \cdot \frac{1 + H_1}{H_1} \quad \text{bzw.} \quad = b_{\zeta} \cdot 43,9 \cdot \frac{1 + H_2}{H_2} \\ \frac{1 + H_1}{H_1} &= 1,45, \quad \frac{1 + H_2}{H_2} = 1,20; \quad b_{\zeta} = -31''.1. \end{aligned}$$

Damit wird  $b_{\zeta\odot} + b_{\zeta} = -1980''$  bzw.  $= -1639''$ .

Für  $b_e = b_{\zeta\odot} + b_{\zeta} + b_x$  hatten wir  $-73^s,1 = -1096''$  gefunden, demnach  $b_x = +884''$  oder  $+543''$  oder in Zeit ausgedrückt

$$b_x = +59^s,0 \quad \text{oder} \quad +36^s,2.$$

Diese Beschleunigung dürfte wohl auf eine Schrumpfung des Erdradius in historischer Zeit zurückzuführen sein. Wäre die ganze Erde an der Schrumpfung beteiligt, so hätte sich der Erdradius in 100 Jahren um 4 bzw. 6 cm geändert (nach HEIM 8,8 cm, nach JEFFREYS 0,8 cm), wäre nur der Erdmantel geschrumpft, so betrüge die Änderung des Erdradius 83 bzw. 135 cm im Jahrhundert. Wäre diese Beschleunigung aus einer Zunahme der Reibung zu folgern, was jedoch nicht wahrscheinlich ist, so müßte sich diese in 100 Jahren um 0,1 bis 0,2 vH geändert haben.

Ob die Annahme von Schwankungen des Trägheitsmomentes oder solche einer Westdrift des Mantels der Wirklichkeit entspricht, muß die Zukunft lehren. Mittel zur Lösung des Problems scheinen vorhanden zu sein. Vielleicht glückt es den Geophysikern aus seismographischen Untersuchungen Unregelmäßigkeiten in der Gestalt des Erdkernes und damit im Laufe der Zeit das Vorhandensein einer Westdrift festzustellen. Prof. SCHULER (39) hofft die Schwankungen der Erdrotation mit Hilfe eines Pendels mit unveränderlicher Schwingungszeit kontrollieren zu können. Die einfache Schwingungsdauer des Pendels ist

$$T = \pi \sqrt{\frac{l}{g}} = \pi \sqrt{\frac{m \varrho^2 + m a^2}{m \cdot g \cdot a}}.$$

Hierin ist  $l$  die mathematische Pendellänge,  $m$  die Maße des Pendels,  $\varrho$  der Trägheitsradius des Pendels um den Pendelschwerpunkt in der Schwingungsebene,  $a$  der Abstand des Aufhängepunktes vom Schwerpunkte. Dann ist die mathematische Pendellänge  $l = \frac{\varrho^2}{a} + a$ .

Es ist  $\frac{dl}{da} = -\frac{\varrho^2}{a^2} + 1$  und dies wird Null für  $a = \varrho$ . Die mathematische Pendellänge muß daher sein  $l = 2 \cdot \varrho$ , wenn die Schwingungsdauer des Pendels in erster Näherung unabhängig von Verschiebungen des Aufhängepunktes sein soll. Bei einem gewöhnlichen Sekundenpendel ändert sich der tägliche Gang bei einer Verschiebung des Aufhängepunktes um 1 mm um 43,5 Sekunden, bei dem SCHULERSchen Ausgleichspendel aber nur um 0,022 Sekunden. Ein solches Pendel konstruiert SCHULER dadurch, daß er ein Zusatzgewicht, das gleich ist dem Pendelgewichte, an der Pendelstange so befestigt, daß sein Schwerpunkt mit dem Aufhängepunkte zusammenfällt. Wegen Einzelheiten der Ausführung verweise ich auf die oben angeführte Abhandlung SCHULERS. Sollte die von SCHULER konstruierte Uhr den an sie geknüpften Erwartungen entsprechen, so müßte ein Vergleich der aus dem Gange dieser Uhr und den Beobachtungen des Mondes abgeleiteten Schwankungen der Zeit erkennbar sein, welche der beiden bisher allein möglich erscheinenden Ursachen die Schwankungen bewirkt. Bei der Drifthythese müßten beide Angaben miteinander übereinstimmen, bei der BROWNSchen Hypothese müßte die Angabe der Uhr das  $+1/2$ - oder das  $-1/2$ -fache der des Mondes betragen.

### Zusammenfassung.

Wir besitzen an der Erdrotation kein festes Zeitmaß. Die an der Erdrotation gemessenen „Julianischen“ Zeiten bedürfen einer Reduktion auf die an einer gedachten mit gleichförmig beschleunigter Geschwindigkeit rotierenden Erde gemessenen „terrestrischen“ Zeit bzw. auf die an einer gedachten mit konstanter Geschwindigkeit rotierenden Erde gemessenen „Inertial“-Zeit. Der Übergang von der beobachteten „J li-

nischen“ Zeit auf eine der beiden anderen Zeiten ist nur möglich mit Hilfe der Beobachtung der Bewegungen des gesamten Sonnensystems. Aus ihnen ist unter Zugrundelegung allein der Gravitationsgesetze die „Inertial“-Zeit und damit die Übergänge zwischen den einzelnen Zeitarten zu bestimmen. Solange das Mehrkörperproblem nicht gelöst ist, ist die Inertialzeit nur durch schrittweise Näherung zu finden. Zur Beschaffung des nötigen Materials zur laufenden Überwachung der „Julianischen“ Zeit ist es wünschenswert, daß wieder mehr Gewicht gelegt wird auf lange zusammenhängende Reihen von Meridiankreisbeobachtungen von Mond, Sonne, Planeten, von Sternbedeckungen, Beobachtungen der Jupitermonde und anderer Monde.

### Literaturverzeichnis.

1. DARWIN, G. H.: The determination of the secular effects of the tidal friction by a graphical Method. 1879.
2. HANSEN, P. A.: Tables de la lune, d'après le principe Newtonien de la gravitation universelle. London 1857.
3. — Darlegung der theoretischen Berechnung der in den Mondtafeln angewandten Störungen. Leipzig 1862.
4. NEWCOMB, S.: Researches on the motion of the Moon. Washington astron. and meteorol. observations. 22. 1875.
5. — Astronomical papers of the american ephemerics. 9.
6. — M. N. 63, 316; M. N. 69, 164, 460.
7. BROWN, E. W.: M. N. 64, 524.
8. COWELL, P. H.: M. N. 64 und M. N. 65, mehrere Abhandlungen, M. N. 67, 508; M. N. 68, 109.
9. NEVILL, E.: M. N. 63, 428; M. N. 64, 586; M. N. 65, 266, 658.
10. BROWN, E. W.: The evidence for changes in the rate of rotation of the earth and their geophysical consequences. Trans. Yale-observ., New-Haven 1926.
11. — Theory of the motion of the Moon. Mem. R. A. S. 53, 1897.
12. — M. N. 64, 524.
13. NEWCOMB, S.: Discussion and results of observations on transits of mercury from 1677 to 1881. Astr. papers of the amer. ephem. 1.
14. GLAUERT, H.: The rotation of the earth. M. N. 75, 489, 685.
15. ROSS, F. E.: New elements of mars. Astr. papers of the amer. ephem. 9, 2.
16. JONES, SP.: The rotation of the earth. M. N. 87, 4.
17. INNES, R. T. A.: Transits of mercury 1677 to 1924. Circular 65 of the Union-observ., Johannesburg.
18. DYSON, F. and CROMMELIN, A. D. C.: The Greenwich observ. of the Moon. M. N. 83, 359.
19. FOTHERINGHAM, I. K.: The longitude of the Moon from 1627 to 1918. M. N. 80, 289. Ferner Abh. in M. N. 69; 75; 80; 83.
20. — Trepidation. M. N. 87, 142, 182.
21. SCHOCH, C.: Die säkulare Acceleration des Mondes und der Sonne, 1926. Selbstverlag.
22. — Die sechs griechischen Dichterfinsternisse, 1926. Selbstverlag.
23. BROWN, E. W.: Report of the British association for the advancement of science 1914, p. 319—321.
- 23a. — Theorie des Erdmondes. Encyklop. d. math. Wiss. 6, 14.

24. c. f. M. N. 88, 334.
25. LE VERRIER, U. L.: Recherches astronomiques XV. Ann. de l'observ. de Paris V.
26. BROWN, E. W.: On Dr. FOTHERINGHAMS paper intituled „Trepidation“. M. N. 87, 524.
27. LARMOR, I.: On irregularities in the earth rotation. M. N. 75, 211.
28. SCHULER, M.: Schwankungen in der Länge des Tages. Z. Geophysik 3, Heft 2/3.
29. TURNER, H. H.: On the 240 years period in Chinese earthquakes. M. N. 80, 617.
30. MEYERMANN, B.: Die scheinbaren Schwankungen in der Erdrotation. Naturwiss. 1926, 247.
31. — Vorschlag zur Einführung eines kosmischen Zeitmaßes. Naturwiss. 1926, 979.
32. HÖRNES, R.: Ältere und neuere Ansichten über Verlegungen der Erdachse. Mitt. Geolog. Ges. Wien 1. 1908.
33. KOKEN, E.: Neues Jahrbuch für Mineralogie 1907, 537.
34. JOLY, J.: The movements of the earth's surface crust. Philosophic. Mag. 1923, 46.
35. KÖPPEN, W.: Polwanderungen, Verschiebung der Kontinente und Klimageschichte. Pet. Mitt. 1921, 1—8.
36. EDDINGTON, A. S.: The borderland of astronomy and geology, Vortrag. Washington 1925.
37. TAYLOR, G. I.: On tidal friction in the irish sea. Phil. Transact. 220.
38. JEFFREYS, H.: The chief cause of the lunar secular acceleration. M. N. 80, 309.
39. SCHULER, M.: Ein neues Pendel mit unveränderlicher Schwingungszeit. Z. Physik 42, Heft 7.
40. DE SITTER: On the rotation of the earth and astronomical time. Nature 1928, No. 3038. Supplement.
41. — On the secular accelerations and the fluctuations of the longitudes of the moon, the sun, Mercury and Venus. B. A. N. 124.
42. HEISKANEN: Ist die Erde ein dreiachsiges Ellipsoid? A. N. 5562.

# Die höchsten Atmosphärenschichten.

Von J. BARTELS, Berlin-Eberswalde.

Mit 10 Abbildungen.

## Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Einleitung. Ergebnisse der Aerologie . . . . .	114
II. Zerstreuung in den Weltenraum . . . . .	116
III. Einige optische Erscheinungen. . . . .	118
IV. Polarlicht . . . . .	120
a) Lage, Entstehung. . . . .	120
b) Spektrum . . . . .	121
V. Ozon . . . . .	124
a) Qualitativer Nachweis . . . . .	124
b) Meßmethoden für die Ozonmenge. . . . .	125
c) Ergebnisse der Beobachtungen über die Ozonmenge. . . . .	129
d) Höhenlage der Ozonschicht . . . . .	130
e) Temperatur. Biologische Bedeutung. . . . .	131
VI. Schallausbreitung . . . . .	132
VII. Druck und Zusammensetzung . . . . .	134
VIII. Erdmagnetische Aufschlüsse . . . . .	137
a) Das Stromsystem der sonnentägigen Variationen . . . . .	137
b) Grundgedanke der Erklärung . . . . .	139
c) Die lunaren Variationen . . . . .	140
d) Daten für die Leitfähigkeit . . . . .	141
e) Schwierigkeiten. . . . .	142
f) Magnetische Störungen . . . . .	143
g) Andere Variationen . . . . .	143
IX. Elektrische Wellen . . . . .	144
X. Ionisation . . . . .	147
a) Allgemeines . . . . .	147
b) Solare Ultraviolettstrahlung. . . . .	148
c) Anwendung der SAHASCHEN Theorie . . . . .	149
d) Solare $\gamma$ -Strahlung . . . . .	150
e) Durchdringende Höhenstrahlung. . . . .	151
f) Solare Korpuskularstrahlung . . . . .	151
g) Zusammenfassendes über die Leitfähigkeit. . . . .	152
Literaturverzeichnis . . . . .	153

## I. Einleitung. Ergebnisse der Aerologie.

Zu meteorologischen Messungen in der freien Atmosphäre werden heute Augenablesungen im bemannten Freiballon nur noch gelegentlich und zu besonderen Zwecken (Untersuchung von Schlechtwetterlagen)

angewandt. Wenn nur die Windverteilung in der Höhe festgestellt werden soll, so genügt es, vom Boden aus die Bahn kleiner freier Pilotballone am Theodolit zu verfolgen; sonst werden leichte Meteorographen, die Druck, Temperatur, mitunter auch Feuchtigkeit und Windgeschwindigkeit registrieren, mit Drachen, Flugzeugen oder unbemannten, freien oder gefesselten Ballonen in die Höhe gehoben. In Höhen über 10 km dringen nur freie Registrierballone vor. Diese Gummiballone werden mit einigen Kubikmetern Wasserstoff gefüllt und verschlossen. Sie steigen frei auf, wobei sie sich infolge des abnehmenden Luftdruckes ausdehnen, bis die Kautschukhülle reißt. Von diesem höchsten Punkt sinkt der Meteorograph, der an einem Fallschirm oder einem zweiten, kleineren Ballon befestigt ist, langsam herab. Die erreichbare Höhe hängt nur von der Güte und Gleichmäßigkeit des Gummis ab. Viele Aufstiege überschreiten 20 km. Die Maximalhöhen bei Registrieraufstiegen wurden in den Jahren 1913/14 in Batavia mit 31 km erzielt (6); Pilotballone der Drachenswarte Friedrichshafen erreichten 32 km.

Die aerologischen Aufstiege haben gezeigt, daß die Atmosphäre im wesentlichen in zwei übereinander liegende Schichten geteilt ist; die Grenzfläche zwischen beiden liegt am Äquator rund 16 km, in Mitteleuropa 10,5 km hoch, an den Polen nur unwesentlich niedriger. In der unteren Schicht, der *Troposphäre*, nimmt die Temperatur in der Regel nach oben um etwa 5° C/km ab; Wolken bilden sich fast nur in dieser Schicht (vgl. aber S. 119). In der oberen Schicht, der *Stratosphäre*, ist dagegen die Temperatur in vertikaler Richtung sehr gleichmäßig verteilt; sie nimmt nach oben ganz langsam zu. Damit, daß die Troposphäre über dem Äquator höher hinaufreicht, hängt es zusammen, daß die Stratosphäre in gleicher Höhe (z. B. 17 km) über dem Äquator kälter (—80°) ist als über Mitteleuropa (—54°). Bei den erwähnten Hochaufstiegen in Batavia lag die tiefste mittlere Temperatur in 17 km Höhe mit —85°; in einem Einzelfall wurden —92° in 15,5 km Höhe gemessen. Nach oben nahm die Temperatur wieder zu (—55° in 26 km).

Die Theorie für diese Zweiteilung der Atmosphäre haben R. EMDEN u. a. gegeben. Die ultraroten Absorptionsbanden des atmosphärischen Wasserdampfes bewirken, daß die Atmosphäre die von oben einfallende heiße Sonnenstrahlung weniger absorbiert als die von der Erdoberfläche und von der Atmosphäre selbst ausgehende dunkle Strahlung. Unter dem Einfluß der auf- und absteigenden Strahlungsströme ergibt sich eine untere, instabile Schicht (die Troposphäre), — deren Temperaturverhältnisse, in der üblichen Ausdrucksweise, beherrscht werden durch Konvektion (Durchmischung) und Advektion (horizontale Luftversetzung), — und eine obere, stabile; nahezu isotherme Schicht von rund — 54° (Stratosphäre), deren Temperatur nach oben langsam einem Grenzwert von rund — 20° C zustreben sollte.

Der Zustand der darüberliegenden Schichten kann gegenwärtig nur

auf indirektem Wege erschlossen werden. Ob es gelingt, etwa mit Raketen Instrumente in noch größere Höhen hinaufzuschicken, ist noch nicht entschieden. J. KÖLZER hat einen Raketenmeteorographen konstruiert, bei dem auf einer Trommel, die durch ein Uhrwerk gedreht wird, Luftdruck und Temperatur registriert werden. Das Instrument wird in die Haube einer Rakete eingebaut; im höchsten Punkt wird mechanisch ein Fallschirm ausgelöst, der das Instrument abwärts trägt und während des Abstiegs die Registrierung ermöglicht. Bei den bisher unternommenen wenigen Versuchen hat der Apparat Beschleunigungen von rund  $50 \text{ m/sec}^2$  ausgehalten; es wurden 700 m Höhe erreicht. — Bei dem Geschoßmeteorographen von A. WIGAND (9) ist das Uhrwerk vermieden; während der Fallschirm absinkt, wird die Bewegung eines Aneroids photographisch auf einer Trommel registriert, die von einem Bimetallthermometer gedreht wird (Temperatur als Funktion des Druckes aufgezeichnet). Wenn man den Fallschirm beim Abstieg mit einem Theodolit verfolgt, so ergeben sich auch Richtung und Geschwindigkeit des Windes. Es ist ferner vorgeschlagen worden, den Höhenwind aus der Bewegung künstlicher, durch Geschosse erzeugter Rauchwolken (8) zu bestimmen, oder aus der Abtrift senkrecht nach oben geschossener Kugeln (7). Die Franzosen verwendeten im Kriege Knallpiloten, d. h. Pilotballone, an denen Knallkapseln befestigt waren, die in eingestellten Zeitabständen explodierten, und deren Schall am Boden an mehreren Stationen registriert wurde (9a).

Vorläufig sind uns jedenfalls die Höhen über 30 km, gerade so wie die Tiefen unter 10 km, ebensowenig unmittelbar erreichbar wie etwa der Mond oder andere Himmelskörper. Von ganz verschiedenen Seiten ist es aber möglich, Aufschlüsse über Zusammensetzung und Zustand der höchsten Atmosphärenschichten zu gewinnen. Die wichtigsten dieser theoretischen und empirischen Methoden sollen in folgendem mit ihren Ergebnissen besprochen werden; dabei konnten einige Abschnitte unter Hinweis auf andere zusammenfassende Berichte kürzer gehalten werden. Es liegt in der Natur geophysikalischer Probleme, daß viele gewagte Hypothesen mitbesprochen werden müssen, über die eine Entscheidung bisher nicht möglich ist.

## II. Zerstreung in den Weltenraum.

Wenn die Atmosphäre mit derselben Winkelgeschwindigkeit rotieren würde wie der feste Erdkörper, so würden auf einem Kreise mit dem Radius 42000 km (= 6,6 Erdradien) in der Äquatorebene Zentrifugal- und Gravitationskraft einander das Gleichgewicht halten. M. von SMO-LUCHOWSKI (11) hat untersucht, unter welchen Bedingungen sich dieser Kreis zu einer geschlossenen Fläche nach den Polen zu vervollständigen läßt. Setzt man fest, daß längs der Grenzfläche überall gleicher Druck herrschen soll, und daß innerhalb der Fläche die Atmosphäre rotieren,

außerhalb ruhen soll, so errechnet sich eine sphäroidische Fläche mit dem Polarradius 28000 km. Aus verschiedenen Gründen ist diese Rechnung, die in einige Lehrbücher übergegangen ist, nur von akademischem Wert, weil in dieser Entfernung die Dichte praktisch gleich Null ist; rechnerisch findet man dort ein Molekül in einem Würfel von etwa  $10^{75}$  km Kantenlänge, während die Entfernung gewisser Spiralnebel nur 1000000 Lichtjahre =  $10^{19}$  km beträgt.

Die Frage, unter welchen Bedingungen ein Planet imstande ist, durch seine Gravitation das Expansionsvermögen seiner Atmosphäre zu kompensieren, läßt sich am anschaulichsten mit den Vorstellungen der kinetischen Gastheorie beantworten (10, 12). Ein anfänglich ruhender Körper, der aus sehr großer Entfernung von der Erde angezogen wird, gelangt mit einer Geschwindigkeit von  $c_0 = \sqrt{2ga} = 11$  km/sec ( $g$  Beschleunigung der Schwerkraft,  $a$  Erdradius) zur Erdoberfläche. Umgekehrt wird ein Körper, der mit mehr als 11 km/sec Geschwindigkeit nach außen fliegt, die Erde in hyperbolischer Bahn verlassen und nicht wieder zu ihr zurückkehren. Nach dem MAXWELL-BOLTZMANNschen Gesetz für die Geschwindigkeitsverteilung sind in der Luft stets Moleküle vorhanden, deren Geschwindigkeit größer als  $c_0$  ist, und in genügend großen Höhen (über 800 km) werden fast alle Moleküle beim Auswärtsfliegen nicht mehr mit anderen Molekülen zusammenstoßen und deshalb der Erde verloren gehen.

Wenn man das Schwerefeld des Planeten durch die Grenzgeschwindigkeit  $c_0$  charakterisiert, und das Gas durch die mittlere Geschwindigkeit  $c$  seiner Moleküle ( $c^2 = 3RT/M$ ,  $R$  universelle Gaskonstante,  $T$  abs. Temperatur,  $M$  Molekulargewicht), so ergibt sich nach J. H. JEANS (10) für die Zeit  $t$ , in der der Planet so viel Gas verliert, wie einer 1 cm dicken Schicht am Grunde der äußeren, isotherm angenommenen Atmosphärenschicht entspricht,

$$t = \frac{4,34}{c} \cdot \frac{e^{\frac{3}{2} c_0^2 / c^2}}{1 + \frac{3}{2} c_0^2 / c^2} \text{ sec.}$$

$t$  ist um so kleiner, d. h. die Atmosphäre wird um so schneller zerstreut, je größer  $c$ , also je höher die Temperatur oder je niedriger das Molekular-

	Masse (Erde = 1)	Radius km	Schwere- beschleunigung an der Ober- fläche (Erde = 1)	Grenzge- schwin- digkeit $c_0$ km/sec	Kritische mittlere Molekular- geschwindigkeit $c$ (km/sec) für		
					$t = 1$ Tag	$t = 10$ Jahre	$t = 10^6$ Jahre
Sonne . .	300 000	696 000	27,9	620	140	130	110
Erde . .	1	6 370	1,0	11	2,7	2,4	2,1
Merkur .	0,06	2 232	0,41	4,5	1,1	1,0	0,8
Erdmond	0,0123	1 740	0,165	2,4	0,60	0,54	0,46



gewicht des Gases. Für eine irdische Wasserstoffatmosphäre von  $30^{\circ}\text{C}$  wäre  $t = 10^7$  Jahre, von  $300^{\circ}\text{C}$  etwa  $t = 1$  Tag, und von  $500^{\circ}\text{C}$   $t < 1$  sec. JEANS hat für verschiedene Himmelskörper ( $c_0$  vorgegeben) diese Gleichung nach  $c$  aufgelöst; die Tabelle S. 117 gibt die kritischen mittleren Molekulargeschwindigkeiten  $c$ , die zu verschiedenen Werten der Zerstreungszeit  $t$  gehören.

Schon geringe Unterschiede in der mittleren Molekulargeschwindigkeit  $c$  lassen die Zerstreungszeit innerhalb weiter Grenzen schwanken. Mit den drei letzten Spalten dieser Tabelle sind nun folgende Angaben über  $c$  für einige Gase bei verschiedenen Temperaturen zu vergleichen.

Molekulargewicht		Mittlere Molekülgeschwindigkeit in km/sec bei der Temperatur			
		$-100^{\circ}\text{C}$	$30^{\circ}\text{C}$	$300^{\circ}\text{C}$	$7000^{\circ}\text{C}$
2	Wasserstoff . .	1,46	1,94	2,66	9,45
4	Helium . . . .	1,09	1,38	1,90	
18	Wasserdampf .	0,49	0,63	0,88	
32	Sauerstoff . . .	0,37	0,46	0,67	
44	Kohlendioxyd .	0,31	0,39	0,57	

Die Sonne wird also, trotz ihrer hohen Temperatur, infolge ihrer großen Anziehungskraft verschwindend wenig Gas durch die Wärmebewegung verlieren. Die Erde wird in geologischen Zeiten ihre Atmosphäre festhalten können. Der sonnennahe Merkur wird so hohe Temperatur haben, daß dort kaum eine Atmosphäre zu vermuten ist, und beim Mond stimmen Theorie und Beobachtung darin überein, daß eine Atmosphäre und deshalb auch flüssiges Wasser fehlen.

### III. Einige optische Erscheinungen.

Von der Existenz einer Atmosphäre in größeren Höhen zeugt am sinnfälligsten die Dämmerung (13) in ihrer mannigfachen Gestalt. Die Abstufung der Helligkeit und Farbe ist nicht ganz stetig; es treten vielmehr verschiedene „Dämmerungsbögen“ auf, die man als Folge eines geschichteten Aufbaues der Atmosphäre deuten kann. Quantitative Angaben sind aber ziemlich unsicher. Aus dem Verschwinden der gewöhnlichen Dämmerung bei einer Sonnendepression von rund  $16^{\circ}$  unter dem Horizont kann man auf eine Höhe der durchstrahlten Luftschicht von etwa 60 km schließen. Zwei Nachdämmerungsbögen, die A. WEGENER (23) in Grönland beobachtete, werden von ihm auf Lichtzerstreuung in über 700 km Höhe zurückgeführt; möglicherweise gehört auch das Zodiakallicht (20) zu den atmosphärischen Dämmerungserscheinungen.

Im Anschluß an den Ausbruch des Krakatau (Sunda-Inseln, 1883) wurden auf der ganzen Erde besonders auffallende Dämmerungserscheinungen wahrgenommen, die man auf die Trübung der oberen Atmosphäre durch ausgeschleuderte, äußerst langsam sinkende Ascheteilchen

zurückführte. Auch bei späteren Vulkanausbrüchen traten ähnliche Erscheinungen auf, z. B. nach dem Ausbruch des Katmai auf Alaska im Jahre 1912 (12a). Charakteristisch ist der rotbraune BISHOPSche Ring um die Sonne, der z. B. bei 20° Sonnenhöhe nach DORNO den inneren Durchmesser 23°, den äußeren 43° hat.

Eine genaue Höhenbestimmung gelang zuerst bei den *leuchtenden Nachtwolken*, die etwa gleichzeitig mit den abnormen Dämmerungen auftraten. Seit dem Jahre 1885 waren von Mitte Mai bis Juni noch um Mitternacht in Berlin silberhelle Wolken sichtbar. JESSE (14) photographierte diese Wolken, die von zerstreutem Sonnenlicht getroffen waren, gleichzeitig von verschiedenen Orten aus (Steglitz, Rathenow, Nauen); aus der Verschiebung der Wolken relativ zu den Sternen konnte er die Höhe zu 82 bis 83 km berechnen. Die Höhenlage war bemerkenswert konstant. Der Glanz nahm von Jahr zu Jahr ab bis 1890, als die Beobachtungen aussetzten; in den letzten Jahren vor dem Verschwinden waren Wogen in den Wolken zu erkennen, ähnlich wie bei Zirren. Die Wolken bewegten sich hauptsächlich von Osten nach Westen mit rund 100 m/sec. Solche Wolken wurden auch neuerdings beobachtet (18). V. MALZEV (17) verwirft die vulkanische Theorie, da die Nachtwolken unabhängig von Eruptionen jedes Jahr beobachtet würden. A. WEGENER (22) glaubt nicht, daß Vulkanasche in Höhen von 80 km hinaufgelange; seine Ansicht, daß es sich um Eiswolken, ähnlich den gewöhnlichen Zirren, handeln soll, wird von LINDEMANN und DOBSON nicht geteilt. Klarheit können wohl nur weitere photogrammetrische Messungen bringen. C. STÖRMER (21) hat 1926 irisierende Wolken mit den norwegischen Stationen seiner photogrammetrischen Nordlichtmessungen beobachtet und in einem Fall eine Höhe von 27 km bestimmt; die Wolke bewegte sich mit 75 m/sec nach Ost-südost.

Die kleineren Meteore oder *Sternschnuppen* erscheinen im Mittel bei 120 km Höhe, gelegentlich auch bis 200 km, und verschwinden rund 40 km tiefer. Sie bestehen aus Eisen oder Stein und sind oft nicht größer als eine Erbse. Infolge ihrer großen Geschwindigkeit (10 bis 100 km/sec) drücken sie die Luft an ihrer Vorderseite zusammen; bei dieser Kompression wird soviel Wärme erzeugt, daß die Sternschnuppe völlig verdampft, falls sie nicht soviel Masse hat, daß sie bis zum Boden vordringt. DOBSON und LINDEMANN (16) haben versucht, aus den beobachteten Daten auf die Luftdichte längs der Bahn zu schließen; diese Dichte ergibt sich nach ihren Rechnungen so hoch, daß die Atmosphäre stärker aufgelockert sein muß, als man gewöhnlich annimmt, und zwar muß die Lufttemperatur oberhalb 50 km auf 300° abs. steigen. Obwohl diese Folgerung durch andersgeartete Beobachtungen gestützt wird (S. 134), ist die Schlußweise selbst von SPARROW angezweifelt worden (vgl. die Berichte von RADAKOVIĆ [19]), und tatsächlich scheinen die theoretischen Grundlagen noch unsicher zu sein; auch A. WEGENER (24), der

die Anfangs- und Endhöhen großer Meteore untersucht hat, hält es für verfrüht, daraus Schlüsse auf die Schichtung der Atmosphäre zu ziehen.

Mitunter hinterlassen Meteore einen leuchtenden Schweif, der mehrere Sekunden lang sichtbar bleibt. Aus der Trift dieser Schweife läßt sich die Windrichtung in der Höhe bestimmen (15). Anscheinend ändert sich die Windrichtung auch in diesen hohen Schichten zeitlich und örtlich (vgl. jedoch S. 143). Zwischen 30 und 80 km Höhe herrschen in Europa und Nordamerika Winde aus Osten, darüber Westwinde vor.

#### IV. Polarlicht.

a) **Lage, Entstehung.** Die Lage des Polarlichtes im Raum ist durch die norwegischen stereo-photogrammetrischen Messungen gut bekannt (42, 45). Keine einzige Messung geht unter 77 km Höhe herab; am häufigsten liegt die untere Grenze zwischen rund 100 und 110 km. Von den verschiedenen Formen scheinen Bogen und Draperien nicht über 200 km hinauszugehen; die Strahlen erstrecken sich dagegen weit höher. Die anfangs (1913) gemessenen Maximalhöhen von 300 km, die in eine Zeit geringer Sonnentätigkeit fielen, wurden bei besonders starken Störungen des Jahres 1920 übertroffen von Strahlen, die einwandfrei bis über 800 km hinaufreichten, und am 8. September 1926 (41) erreichten diffuse grau-violette Vorhangformen Höhen über 1000 km. Hochreichende Strahlen haben in der Regel auch eine hochliegende untere Grenze.

Im Sinne der Theorien von BIRKELAND und STØRMER (81) ist das Polarlicht unzweifelhaft ein Leuchten der atmosphärischen Gase, das durch eine Korpuskularstrahlung von der Sonne her angeregt wird. Viele Einzelheiten werden durch diese Vorstellung erklärt, z. B. das verstärkte Auftreten zur Zeit der Maxima der elfjährigen Sonnenfleckenperiode, der Zusammenhang mit erdmagnetischen Störungen, das Zusammenfallen der Nordlichtstrahlen mit den Kraftlinien des erdmagnetischen Feldes, die ringförmigen Zonen größter Häufigkeit um die beiden magnetischen Pole. Noch ungelöst ist dagegen die Frage nach der Natur der Teilchen, ferner die Frage, wie die Teilchen in etwa 36 Stunden von der Sonne zur Erde gelangen, ohne daß sich der Schwarm unterwegs durch elektrostatische Abstoßung zerstreut, usw.

Es ist kaum anzunehmen, daß die Atmosphäre normalerweise über 500 km Höhe noch so dicht ist, daß sie etwa ebenso stark leuchten könnte wie in 100 km Höhe. Solange man nur beachtet, daß die höchsten Höhen gerade bei starken Störungen erreicht werden, liegt der Gedanke nahe, daß die vorübergehende Auflockerung der Luft durch elektrostatische Abstoßung der zugeführten Ladungen bewirkt wird, wie bei der Ausdehnung einer geladenen Seifenblase. Obwohl dieser Effekt einige charakteristische Eigentümlichkeiten magnetischer Stürme erklären könnte, scheint die Aufladung quantitativ nicht auszureichen. STØRMER (43, 44)

hat neuerdings gefunden, daß die höchsten Strahlen durchweg in solchen Teilen der Atmosphäre auftreten, die noch vom direkten Sonnenlicht getroffen werden; eine eindeutige Erklärung fehlt.

b) **Spektrum.** Das Nordlichtspektrum gibt Aufschluß über die Zusammensetzung der Atmosphäre in den Höhen oberhalb 80 km, in denen das Polarlicht erscheint. Solange man von dem Gedanken des Diffusionszustandes (vgl. S. 135) beherrscht war, suchte man nach den Spektrallinien der leichtesten Gase, Wasserstoff und Helium, aber ohne jeden Erfolg. Dagegen ließen sich die negativen Stickstoffbanden nachweisen, die nach W. WIEN (49) von ionisierten, einfach positiv geladenen Stickstoffmolekülen ausgesandt werden.

Es war lange bekannt, daß die am meisten auftretende charakteristisch gelbgrüne Färbung des Polarlichtes durch eine starke Linie bei 5577 ÅE verursacht wird, jedoch gelang es erst in den letzten Jahren, diese Linie einem bekannten Element zuzuordnen. Die Entdeckungsgeschichte ist bemerkenswert: E. WIECHERT (48) fand, daß diese Linie an jedem klaren Abend, auch bei Mondlicht, im Spektrum des Nachthimmels zu sehen ist. Über geeignete Spektroskope zur visuellen Beobachtung hat LORD RAYLEIGH (38) berichtet. Er konnte auch die Linie unter Verwendung lichtstarker Spektrographen geringer Dispersion (300 Å/mm) in je zwei von drei Nächten in England photographieren (37). Die Intensität der Linie wechselt um etwa das drei- bis vierfache, aber ohne erkennbaren Zusammenhang mit dem Störungsgrade des Erdmagnetismus. Bei wirklichem Nordlicht sind auch die Stickstoffbanden zu sehen, die sonst nicht auftreten. Die Intensität der „non-polar aurora“ ändert sich außerhalb der Polarlichtzonen wenig mit der geographischen Breite. LORD RAYLEIGH ergänzt diese Beobachtungen durch visuelle Photometrie des Lichtes des Nachthimmels, wobei das Spektrum durch Filter von roter, gelbgrüner und blauer Farbe geeignet unterteilt wird (39). J. DUFAY (27) maß das Verhältnis der Intensität der Nordlichtlinie zur Gesamtintensität des kontinuierlichen Spektrums des Nachthimmels zwischen 4960 und 6000 ÅE; der Spektrograph war ungefähr auf den Himmelspol gerichtet. Der Anteil der Strahlungsenergie der Nordlichtlinie an dem des genannten Spektralteils schwankte zwischen 0,22 und 0,33.

H. D. BABCOCK (25) konnte in Pasadena und auf dem Mt. Wilson die Wellenlänge der grünen Linie sehr scharf messen, indem er einfach eine gewöhnliche Kamera durch ein FABRY-PÉROTSches Interferometer hindurch einige Stunden lang auf den Nachthimmel richtete. Erstaunlicherweise wurde das System der Interferenzringe so wenig vom Lichte des Mondes und der Sterne gestört, daß die Aufnahme fast in jeder, auch teilweise bewölkten Nacht zwischen dem letzten und ersten Viertel des Mondes möglich war. Interferenzen bis zur Ordnung von 85000 Wellenlängen wurden mit Erfolg benutzt; aus der Schärfe der Interferenzringe

folgt, daß die Linie einfach und nicht breiter als  $0,035 \text{ \AA}$  ist. Die Wellenlänge ist  $5577,350 \pm 0,005 \text{ \AA}$ .

Unter den Hypothesen, die über den Ursprung der grünen Linie aufgestellt wurden, und die heute nur mehr historisches Interesse haben, sei die VEGARDSche Vorstellung des Stickstoffstaubes genannt (46, 47). Im Anschluß an Versuche im Leydener Kältelaboratorium, bei denen die Banden fester Gase unter der Wirkung von Kathodenstrahlen untersucht wurden, glaubte er die Nordlichtlinie dem Bandenspektrum des Stickstoffs zuschreiben zu können; er stellte daraufhin die Hypothese auf, daß in den höchsten Atmosphärenschichten feste Stickstoffstäubchen schwebten, etwa durch gegenseitige elektrostatische Abstoßung gehalten. Aus der anschließenden Diskussion ist H. PELZERS (36) Nachweis zu erwähnen, daß im Strahlungsgleichgewicht zwischen Erd- und Sonnenstrahlung keine so niedrigen Temperaturen in der hohen Atmosphäre, auch auf der Nachtseite der Erde, möglich seien, wie sie für das Gefrieren des Stickstoffs (bei  $-210^\circ \text{ C}$ ) notwendig sind.

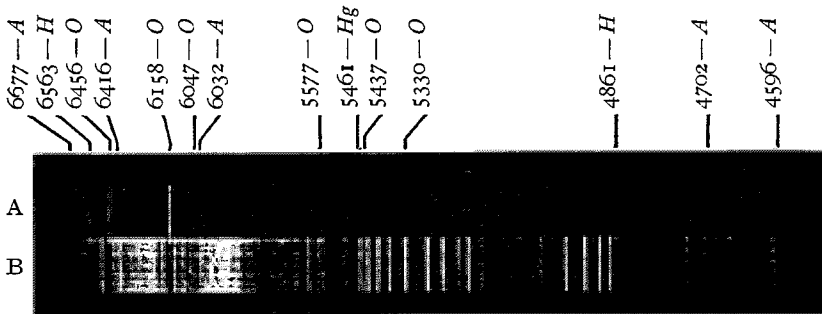


Abb. 1.

A Spektrum einer Entladung durch ein Gemisch von Argon und Sauerstoff;  
B Eisenvergleichsspektrum. (Nach MAC LENNAN.)

MAC LENNAN ([31, 32], vgl. auch den Bericht von W. GROTRIAN [28]) gelang es zuerst, die grüne Linie im Laboratorium zu erzeugen. Sie gehört dem atomaren Sauerstoff an; die Intensität ist am größten, wenn der Druck des reinen Sauerstoffs im Entladungsrohr 2 mm Quecksilber beträgt, und wächst mit der Stärke des Entladungsstromes (Ströme bis  $0,165 \text{ Amp.}$ ). Die grüne Linie war selten schon bei der ersten Entladung sichtbar; es scheint also beträchtliche Zeit nötig zu sein, um genügend viel Sauerstoff in den Zustand überzuführen, der zur Emission der charakteristischen Nordlichtstrahlen erforderlich ist. Merkwürdigerweise wird die grüne Linie durch Zusatz von Edelgasen zum Sauerstoff verstärkt: Bei Beobachtung in Längsrichtung eines 1 m langen Entladungsrohres war in einem Gemisch von Sauerstoff (Partialdruck 1 mm Hg) und Argon (10 mm Hg), Strom  $0,033 \text{ Amp.}$ , Expositionszeit 45 Minuten (Abb. 1), die grüne Linie auf der Photographie 85mal so stark als in

reinem Sauerstoff von 2 mm Druck, Strom 0,060 Amp. und 9 Stunden Exposition; in dem  $O_2$ -A-Spektrum ist nur noch die O-Linie 6158 ÅE stärker als 5577 ÅE. Dieser Einfluß der Anregungsbedingungen erleichtert die Antwort auf die Frage, weshalb im Nordlichtspektrum nicht auch die anderen Sauerstofflinien auftreten, wenn 5577 ÅE dem Sauerstoff angehören soll. Man muß wohl annehmen, daß die Bedingungen in der hohen Atmosphäre die Linie 5577 relativ zu den anderen noch mehr verstärken, als es im Laboratorium durch Zusatz von Argon möglich ist, und daß die anderen Linien ganz unterdrückt werden.

Nachdem schon die ersten Messungen von MC LENNAN an Prismenspektrographen für die Wellenlänge einen Wert ergeben hatten, der mit dem von BABCOCK gut übereinstimmte, konnte G. CARIO (26) durch Benutzung eines großen Konkavgitters den Wert auf  $5577,348 \pm 0,005$  ÅE festlegen, und schließlich bestimmten MC LENNAN und MC LEOD (33) durch Interferometermessungen (also auf demselben Wege wie seinerzeit BABCOCK), den Wert endgültig zu  $5577,347 \pm 0,004$  ÅE, die Breite zu  $0,030$  ÅE.

Über die serienschematische Einordnung der grünen Linie war bis vor kurzem keine Klarheit geschaffen. J. J. HOPFIELD (30) findet, daß die Frequenzdifferenz zweier einfacher Linien des Sauerstoffs im Ultraviolett (bei 1217,62 und 999,47 ÅE) gleich der Schwingungsfrequenz der grünen Linie (17925 Wellen pro Zentimeter) ist. W. GROTRIAN (29) stellt die grüne Nordlichtlinie in Parallele mit den Nebuliumlinien, die bei fast allen Nebeln mit Emissionspektren dominieren, bislang aber in keinem mit irdischen Lichtquellen erzeugten Spektrum gefunden werden konnten. J. S. BOWEN fand nämlich, daß die stärksten dieser Linien dem Sauerstoff und Stickstoff angehören; sie entstehen durch „verbotene Übergänge“, die von metastabilen Anfangszuständen ausgehen. Der Grund dafür, daß in den Nebeln diese Linien so stark sind, liegt in der sehr geringen Massendichte; die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen von Molekülen ist daher, im Gegensatz zu den Laboratoriumsverhältnissen, mindestens  $10^4$ mal so groß als die Lebensdauer ( $10^{-3}$  bis  $10^{-2}$  sec) der metastabilen Atome. Allerdings ist die mittlere Zeit zwischen zwei Zusammenstößen in 100 km Höhe in der Erdatmosphäre sicher kleiner als  $10^{-4}$  sec (vgl. S. 136). — Da die Existenz der non-polar aurora in niedrigen Breiten wohl beweist, daß die Nordlichtlinie nicht bloß unter der Anregung solarer Elektronen entsteht, so hat die CHAPMANSche Ansicht (101) viel für sich, wonach die grüne Linie beim nächtlichen Zerfall der tagsüber gebildeten Ozonmoleküle ausgesandt wird.

In einer vorläufigen Mitteilung teilt L. A. SOMMER (40) mit, daß der longitudinale ZEEMAN-Effekt der grünen Linie dreifach normale Aufspaltung zeigt. Daraufhin gelingt es ihm, die grüne Linie in das Termssystem des Spektrums des neutralen Sauerstoffatoms einzuordnen. Sie entspricht, ganz im Sinne der BOWENSchen Hypothese, und wie auch

schon MC LENNAN auf Grund der HOPFIELDSchen Feststellung voraussagte (34), einem Übergang zwischen metastabilen Termen. Solche Übergänge kommen unter gewöhnlichen Entladungsbedingungen nicht vor, wohl aber bei weitgehender Verdünnung der Gase, die im Laboratorium durch Zusatz von Edelgasen ersetzt wird. Die Anregungsspannung beträgt 2,23 Volt.

## V. Ozon.

a) **Qualitativer Nachweis.** Auch bei Benutzung von Quarzoptik erscheinen die Spektren der Sonne und der Sterne an der Erdoberfläche bei etwa 2900 ÅE begrenzt. Schon HARTLEY (69) machte dafür Absorption durch atmosphärisches Ozon verantwortlich, und genauere Messungen am Spektrum der Sonne und des Sirius von FOWLER und STRUTT (63) haben diese Ansicht bestätigt. Ozon ( $O_3$ ) bildet sich aus Sauerstoff ( $O_2$ ) unter der Wirkung von Wellen unter 1800 ÅE. Es hat sehr starke Absorptionsbanden im Ultraviolett, deren Maximum bei etwa 2550 ÅE liegt, und die mit wechselnder Intensität bis etwa 3000 ÅE reichen, anschließend schwächere Banden (HUGGINS-Banden) bis 3400 ÅE. Im Sichtbaren liegen Banden zwischen 5000 und 6000 ÅE; schließlich liegen noch schmale, weniger bekannte Banden im Ultrarot bei etwa 4,5 und 9,5  $\mu$ .

Daß dieses Absorptionsspektrum erst in der Erdatmosphäre erzeugt wird, und daß also das außerirdische Sonnenspektrum auch im Ultraviolett annähernd demjenigen eines schwarzen Körpers von etwa 6000° entspricht, kann man daraus schließen, daß sich das kurzwellige Ende des Spektrums vom Rande und von der Mitte der Sonne nicht unterscheidet, daß aber die Stärke der Banden zunimmt, wenn die Sonne sich dem Horizont nähert, also der Weg des Lichtes in der Atmosphäre länger wird.

Es ist lange bekannt, daß Spuren von Ozon in der unteren Atmosphäre vorhanden sind, aber der quantitative chemische Nachweis ist so schwierig (DORNO [57]), daß die mitgeteilten Zahlen sehr unsicher sind. Wenn als maximaler Ozonwert nach Gewittern 2 mg/100 cbm angegeben wird, so entspricht das einem Gehalt von  $10^{-8}$  dem Volumen nach. Aber erst LORD RAYLEIGH (74) wies einwandfrei nach, daß in der unteren Atmosphäre zu wenig Ozon vorhanden ist, um die Absorption des Sonnenlichtes zu erklären. Im Sinne einer Anregung, die 1913 schon von FABRY und BUISSON (61) gegeben war, beobachtete er nachts das Spektrum einer Quarz-Quecksilberlampe aus einer horizontalen Entfernung von 6,4 km. Er konnte bei einstündiger Exposition noch die Quecksilberlinie 2536 ÅE photographieren. Dagegen endet z. B. das Sonnenspektrum auf dem Pik von Teneriffa nach einem äquivalenten Luftweg von nur 5,9 km schon bei 2922 ÅE, und auch bei beliebiger Verlängerung der Exposition lassen sich keine kürzeren Wellen nach-

weisen. Die untere Atmosphäre ist also transparent für ultraviolettes Licht; das Ozon muß sich in der Höhe befinden. Neuerdings hat F. W. P. GÖTZ (67) durch Vergleichsmessungen des Sonnenspektrums an zwei übereinander gelegenen Schweizer Stationen (Chur, 600 m hoch; Arosa, 1860 m) gezeigt, daß in der Zwischenschicht optisch kein Ozongehalt nachweisbar ist.

**b) Meßmethoden für die Ozonmenge.** Wenn man aus der Stärke der Absorption auf die Menge des in der Atmosphäre enthaltenen Ozons schließen will, so müssen zunächst die Absorptionskoeffizienten des Ozons als Funktion der Wellenlänge  $\lambda$  durch Messungen im Laboratorium bestimmt werden. Wenn Licht der Wellenlänge  $\lambda$  (in ÅNGSTRÖM-Einheiten) und der Intensität  $I$  ( $\lambda$ ) eine ozonhaltige dünne Luftschicht durchsetzt, deren Gehalt an reinem Ozon eine Schicht der Dicke  $d\xi$  bei 0° C und 760 mm Druck bilden würde, so wird die Intensität durch die Ozonabsorption allein vermindert um  $dI = -Iq d\xi$ ; nach Durchlaufen einer Strecke der äquivalenten Dicke  $\xi$  ist also die Intensität  $I$  gegeben durch

$$\log I - \log I_0 = -q \cdot \xi, \quad I = I_0 \cdot e^{-q\xi} = I_0 \cdot 10^{-\alpha\xi}.$$

Der Extinktionskoeffizient  $\alpha$  gibt also die Abnahme des dekadischen Logarithmus der Intensität beim Durchsetzen einer Schicht reinen Ozons der Dicke 1 cm;  $1/\alpha$  ist die Schichtdicke, die den einfallenden Lichtstrom auf  $1/10$  schwächt.

$\lambda$ in Ångström-Einheiten	2300	2400	2500	2600	2700	2800	2900	3000	3100	3200	3300	3400
$\alpha$ (cm <sup>-1</sup> )	50	95	120	120	91	46	16,6	4,6	1,23	0,35	0,093	0,025
$10^{-\alpha\xi}$	$10^{-15}$	$10^{-28}$	$10^{-36}$	$10^{-36}$	$10^{-27}$	$10^{-14}$	$10^{-3}$	0,042	0,23	0,79	0,94	0,983

Vorstehende Tabelle (61) gibt die Werte von  $\alpha$  für das Ultraviolett wieder; die dritte Spalte gibt das Schwächungsverhältnis  $I/I_0$  beim Durchgang durch 0,3 cm Ozon. In der Gegend der maximalen Absorption reduziert schon eine Schicht gasförmigen Ozons von 0,0025 cm Dicke die Intensität auf die Hälfte; auf gleiche Maße umgerechnet, absorbiert Ozon diese Strahlung stärker, als die Metalle das sichtbare Licht verschlucken.

Für den Verlauf von  $\alpha$  zwischen 2900 und 3300 ÅE, der hier am meisten interessiert, finden FABRY und BUISSON die empirische Formel (dekadischer Logarithmus;  $\lambda$  in ÅNGSTRÖM-Einheiten =  $10^{-8}$  cm)

$$\text{Log } \alpha = 17,58 - 0,00564 \lambda.$$

Man kann daraus schließen, wie das Ende  $\lambda_0$  des Spektrums sich verschiebt, wenn die Dicke  $x$  der Schicht sich ändert, wobei unter Ende des Spektrums konventionell die Stelle verstanden wird, in der  $I = I_0/N$ ; mit einer gewissen Zahl  $N$ , die sich nach den apparativen Umständen richtet. Dann ist  $10^{\alpha_0 x} = N$ ,  $\text{Log } \alpha_0 + \text{Log } x = \text{const}$ , oder, nach der



Formel für  $\text{Log } \alpha$ ,  $\lambda_0 = 177 \text{ Log } \alpha + \text{const.}$  Wenn  $\alpha$  sich von 0,2 auf 0,4 cm ändert, verschiebt sich demnach die letzte noch nachweisbare Wellenlänge um 53 ÅE nach rot; die darüber gelagerten FRAUNHOFER'schen Absorptionslinien im Sonnenspektrum lassen diese Verschiebung nicht stetig, sondern stoßweise erscheinen.

Die Absorption in den HUGGINS-Banden (3050 bis 3400 ÅE) haben J. und M. DUTHEIL (59) gemessen. Im sichtbaren Absorptionsgebiet zwischen 5000 und 6000 ÅE maß G. COLANGE (54)  $\alpha = 0,01$  bei  $\lambda = 5000$  ÅE,  $\alpha = 0,05$  bei  $\lambda = 6050$  ÅE.

FABRY und BUISSON (60, 62) haben zuerst die Menge Ozon in der Atmosphäre aus der beobachteten Energieverteilung im Spektrum berechnet. DOBSON (55, 56) und seine Mitarbeiter haben die optischen Ozonmessungen systematisch an verschiedenen Orten fortgesetzt und die Beziehungen zu anderen geophysikalischen Vorgängen untersucht. Die Grundlage der Methode ist kurz folgende: Sei  $I_0(\lambda)$  die Intensität des Sonnenlichtes der Wellenlänge  $\lambda$  an der Grenze der Atmosphäre,  $z$  (Winkel) die Zenitdistanz der Sonne,  $h$  die Höhe eines Luftteilchens über der Erdoberfläche. Die Krümmung der Erdoberfläche werde vernachlässigt (vgl. S. 130). Beim Durchsetzen einer Luftschicht der vertikalen Dicke  $dh$  legt das Licht den Weg  $dh/\cos z$  zurück, und Licht der Intensität  $I$  wird geschwächt um  $I \cdot a dh/\cos z$ .  $a$  hängt von der Wellenlänge ab, ferner von der Zusammensetzung und Dichte der Luft, im wesentlichen also von  $h$ . Aus  $dI/I = -a \sec z dh$  folgt durch Integration

$$\log I_0 - \log I = \sec z \int_0^{\infty} a dh,$$

oder, mit dekadischen Logarithmen,

$$\text{Log } I_0 - \text{Log } I = \sec z \cdot \text{Log } e \int_0^{\infty} a dh = k \sec z,$$

woraus sich die Extinktionsformel  $I = I_0 \cdot 10^{-k \sec z}$  ergibt. Bei gleichbleibenden atmosphärischen Verhältnissen hängt der Extinktionskoeffizient  $k$  nur von  $\lambda$  ab. Entsprechend den verschiedenen Ursachen, die am Zustandekommen von  $k$  beteiligt sind, wird gesetzt

$$k = \delta + \beta + \alpha x.$$

Dabei sind  $\delta$  und  $\beta$  die Anteile der Lichtstreuung, und zwar durch Teilchen, die groß ( $\delta$  unabhängig von  $\lambda$ ) oder klein ( $\beta \sim \lambda^{-4}$ ) gegen die Wellenlängen  $\lambda$  sind;  $\alpha$  ist der Extinktionskoeffizient des Ozons, und  $x$  ist die Dicke der äquivalenten Ozonschicht, d. h. einer Schicht reinen Ozons, die in der Nähe der Erdoberfläche (d. h. bei Normaldruck und -temperatur) dieselbe Absorption verursachen würde wie das gesamte in der Atmosphäre verteilte Ozon.

Die Messung besteht nun darin, daß das Sonnenspektrum mit einem Quarzspektrographen zwischen 2900 und 3350 ÅE bei verschiedenen

Sonnenständen photographiert wird; im photographierten Spektrum entspricht 1 mm etwa 15 ÅE. Verschleierung durch längerwelliges Streulicht wird vermieden, indem ein passend konzentriertes Chlor-Brom-Dampfgemisch in einem Quarzbehälter vorgeschaltet wird; Brom schneidet  $\lambda > 3600$  ÅE, Chlor  $\lambda < 3600$ , maximal 3400 ÅE ab. Der photographischen Platte wird ein Graukeil (Kohle in Gelatinefilm zwischen Quarzplatten) vorgeschaltet, dessen Linien gleicher Dichte parallel zur Erstreckung des Spektrums verlaufen. Infolgedessen nimmt jede Linie mit wachsender Ordinate  $y$  auf der Platte an Intensität ab; ist  $i$  die Intensität einer Wellenlänge  $\lambda$  beim Auffallen auf den Keil, und  $K$  die (bekannte) Keilkonstante, so ist die Intensität auf der Platte, nach Durchsetzen des Keils,  $i \cdot 10^{-Ky}$ .

Um Platten vergleichen zu können, also die Verschiedenheit des Entwickelns und der Plattenempfindlichkeit zu eliminieren, wird ein Streifen der Platte, nachdem diese aus dem Spektrographen herausgenommen ist, dem Lichte einer Glühlampe konstanter Lichtstärke exponiert. Längs gut markierter FRAUNHOFERScher Absorptionslinien wird dann die Platte ausphotometriert, vom dünnen Ende des Keils (oder von einer Bezugslinie in seiner Nähe) bis zu dem Punkt, wo die Schwärzung im Sonnenspektrum gleich derjenigen des Normalstreifens ist; die Ordinate dieses Punktes, vom dünnen Ende des Keils gemessen, werde nunmehr  $y$  genannt. Dann ist  $i \cdot 10^{-Ky} = \text{const}$ , also  $\text{Log } I = Ky + c$ , wo  $c$  ein für alle mal durch die Vergleichslichtquelle bestimmt ist und natürlich nicht von  $\lambda$  abhängt. Aus Messungen zu zwei verschiedenen Tageszeiten ( $z = z'$ ,  $z''$ ) ergibt sich für jede ausgewählte Wellenlänge  $\lambda$   $\text{Log } I' - \text{Log } I'' = k (\sec z'' - \sec z') = K(y' - y'')$ . Hierin ist  $I_0$  fortgefallen, so daß  $k$  berechnet werden kann.

Die Funktion  $k(\lambda)$  wird nun graphisch in ihre drei Bestandteile zerlegt, indem  $k$  als Ordinate zur Abszisse  $\lambda^{-4}$  aufgetragen wird (Abb. 2). Der Anteil der Lichtzerstreuung ( $\delta + \beta$ ) verläuft in diesem Diagramm geradlinig; da für  $\lambda > 3300$  ÅE  $a$  sehr klein ist, braucht man zu dem Wert von  $k$  für 3300 ÅE, der am Quarzspektrographen bestimmt ist, nur noch Werte von  $k$  für längere Wellen, die durch visuelle Photometrie für  $\lambda = 5000$  und 6000 ÅE ermittelt wurden. Damit ist die Gerade festgelegt;  $ax$  ist dann der Überschuß von  $k$  über diese lineare Funktion.

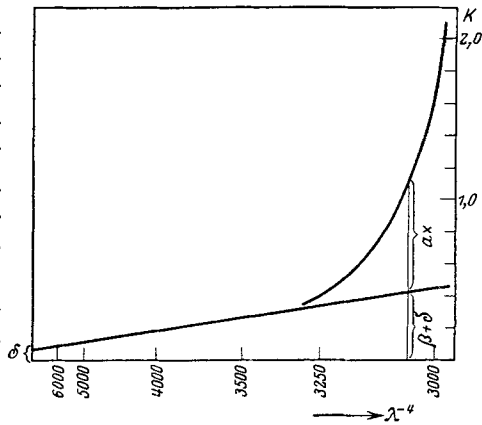


Abb. 2. Der Extinktionskoeffizient  $k$  als Funktion von  $\lambda^{-4}$ . (Nach DOBSON.)

Division von  $\alpha x$  durch die im Laboratorium ermittelten Werte von  $\alpha$  ergibt schließlich den Ozonwert  $x$ ; die aus verschiedenen Wellenlängen berechneten  $x$ -Werte müssen übereinstimmen, was zugleich eine Kontrolle für die  $\alpha$  bedeutet.

Für tägliche Messungen ist die eben geschilderte Methode mehrerer Aufnahmen bei verschiedenen Sonnenständen zu umständlich. Man berechnet dann  $x$  aus einer einzigen Spektralaufnahme, indem man die Intensität zweier Wellenlängen  $\lambda$  und  $\lambda'$  vergleicht. Es gilt dann

$$\text{für } \lambda \quad \text{Log } I_0 - \text{Log } I = (\beta + \delta + \alpha x) \sec z,$$

$$\text{für } \lambda' \quad \text{Log } I'_0 - \text{Log } I' = (\beta' + \delta + \alpha' x) \sec z,$$

$$\text{also } x = [(\text{Log } I_0 - \text{Log } I'_0) - (\text{Log } I - \text{Log } I') - (\beta - \beta') \sec z] / (\alpha - \alpha') \sec z.$$

Hierin ist  $\delta$  eliminiert, und man kann  $x$  berechnen, wenn man das extraterrestrische Intensitätsverhältnis  $\text{Log } I_0 - \text{Log } I'_0 = \text{Log } I_0 / I'_0$  ein für allemal konstant annimmt, und wenn man für  $(\beta - \beta')$  einen Näherungswert  $\sim (\lambda^{-4} - \lambda'^{-4})$  benutzt; das ist statthaft, weil  $(\beta - \beta')$  bei den kleinen Differenzen zwischen  $\lambda$  und  $\lambda'$  nur klein ist. Um den Nenner in dem Ausdruck für  $x$  groß genug zu machen, wählt man  $\lambda$  und  $\lambda'$  möglichst verschieden, jedoch so, daß die kürzere Wellenlänge bei niedrigem Sonnenstande noch nicht ganz abgeschnitten ist; in Arosa ergaben die beiden Wellenlängenpaare 3264, 3022 und 3232, 3052 ÅE gut übereinstimmende Werte für  $x$ .

Seit Juli 1926 hat DOBSON ein Stationsnetz mit 7 gleichartigen Apparaten eingerichtet: Oxford, Valencia (SW-Irland), Lerwick (Shetlandsinseln), Abisko (Nordschweden), Lindenberg bei Berlin, Arosa, Montezuma (bei Calama, Chile).

Die besprochene spektral-photometrische Methode ist die zuverlässigste. GÖTZ (64, 65, 66), der jetzt ebenfalls zu dieser Methode übergegangen ist, hat die Intensität der Ultraviolettstrahlung durch lichtelektrische Messungen mit Kadmiumzellen bestimmt, wobei er den Empfindlichkeitsbereich der Zelle durch einen Glasfilter bei etwa 3220 ÅE in zwei verschieden stark von Ozonabsorption betroffene Gebiete unterteilte. Die Bedenken, die C. DORNO (58) gegen die Verwendung dieser Filtermessungen zu Ozonbestimmungen geäußert hat, gelten in verstärktem Maße für die Messungen von EDISON PETTIT (73), der im Brennpunkt von Quarzlinsen thermo-elektrisch die Sonnenstrahlung maß, die durch dünne Filme aus Silber (durchlässig für 0,32  $\mu$ ) oder Gold (durchlässig für 0,50  $\mu$ ) gefiltert waren.

Fortlaufende Aufnahmen des ultravioletten Sonnenspektrums zum Zweck der Ozonmessung werden erst seit 1925 von DOBSON in England angestellt. CABANNES und DUFAY (52) haben die Reihe der Ozonwerte rückwärts verlängert, indem sie die Ozonbande im Sichtbaren nach den ABBORSCHEN Messungen auf dem Mount Wilson (1908—1920) und in Calama in Chile (1918—1920) auswerteten. Bei den ABBORSCHEN Mes-

sungen der Solarkonstanten wird das Sonnenspektrum bei verschiedenen Sonnenhöhen bolometrisch aufgenommen und daraus die Durchlässigkeit der Atmosphäre für zehn über das Spektrum verteilte Wellenlängen bestimmt. Infolge der Reinheit der Luft über dem Meßort sind die Extinktionskoeffizienten streng proportional  $\lambda^{-4}$ , wenn man die Absorptionsbanden des Ozons und des Wasserdampfes vermeidet. Dadurch wird es möglich, einen ungestörten Wert für 6000 ÅE zu interpolieren und durch Vergleich mit dem beobachteten Wert für dieselbe Wellenlänge die  $O_3$ -Absorption zu berechnen.

c) **Ergebnisse der Beobachtungen über die Ozonmenge.** Alle Messungen stimmen in der Größenordnung überein und ergeben für die Dicke der äquivalenten Ozonschicht  $x = 0,3$  cm, entsprechend  $10^{19}$   $O_3$ -Molekülen über dem Quadratcentimeter der Erdoberfläche. Dieser Wert kann innerhalb weniger Tage stark schwanken, z. B. Oxford 28. Febr. 1925  $x = 0,370$  cm, Ende des fotografierten Sonnenspektrums bei 3050 ÅE; 7. März 1925  $x = 0,245$  cm, Ende bei 3000 ÅE. Die englischen und amerikanischen Beobachtungen ergeben einen starken jährlichen Gang, mit einem Maximum im April mit etwa 0,32 cm, Minimum im Oktober mit 0,24 cm; auch GÖTZ' Filtermessungen in Arosa ergeben das Verhältnis 4:3 für Frühjahr und Herbst (64). In Calama ist die jahreszeitliche Schwankung kleiner als auf dem Mt. Wilson und verläuft umgekehrt (Minimum im Mai) (52).

DOBSONS Messungen zeigen in den Monatsmitteln keinen Einfluß der Sonnentätigkeit; die von CABANNES und DUFAY (50, 52) ausgewerteten Mt. Wilson-Messungen bestätigen dieses Ergebnis, lassen aber Schwankungen von Jahr zu Jahr erkennen; die Maxima liegen in den Jahren 1908 und 1918, also in der Nähe der Maxima der elfjährigen Sonnenfleckenperiode. Die Amplitude der Jahresmittel beträgt 30 vH. Diese Eigenschaft des Ozongehaltes, daß der Zusammenhang mit der Sonnentätigkeit stärker in den Jahres- als in den Monatsmitteln hervortritt, teilt er mit der erdmagnetischen Aktivität, jedoch scheint der Zusammenhang loser zu sein als beim Erdmagnetismus. C. CHREE (53) hat den Zusammenhang der einzelnen Tageswerte des Ozons mit den erdmagnetischen Charakterzahlen untersucht; höhere Ozonwerte scheinen im Durchschnitt mit stärkerer magnetischer Unruhe zusammenzufallen, jedoch ist die Beziehung nur schwach angedeutet.

Am deutlichsten ist der Zusammenhang des Ozongehaltes mit der Verteilung des Luftdrucks (56). Fast ohne Ausnahme ist der Ozonwert hoch in ausgesprochen zyklonalen, niedrig in antizyklonalen Wetterlagen. Wenn man den jährlichen Gang eliminiert, so ergeben sich aus den Einzelwerten folgende Korrelationsfaktoren von  $x$

mit dem Luftdruck am Boden. . . . .	-0,46
mit dem Druck in 9 km Höhe. . . . .	-0,72
mit der Temperatur in 14 km Höhe . . .	+0,51.

Die hohe Korrelation ist um so auffälliger, als man geneigt ist, den Ozongehalt mit der Leitfähigkeit der HEAVISIDE-Schicht in Verbindung zu bringen (S. 152), aber noch nie irgendwelche unmittelbaren Beziehungen zwischen erdmagnetischen Vorgängen und Witterungserscheinungen nachgewiesen wurden. O. HOELPER (70, 71) hat gegen den Nachweis der Druckabhängigkeit Einwände erhoben; er glaubt, daß die Ozonschwankungen durch atmosphärische Trübungen vorgetäuscht seien. DOBSON hält diese Bedenken jedoch nicht für stichhaltig.

d) Höhenlage der Ozonschicht. Wenn die Erdoberfläche eben wäre, so würde bei wachsender Zenitdistanz  $z$  der Sonne der Weg durch die Ozonschicht wie  $1/\cos z$  anwachsen. Infolge der Krümmung der Erdoberfläche ist der tatsächliche Weg der Strahlen um so kürzer, je höher die Ozonschicht über der Erde liegt

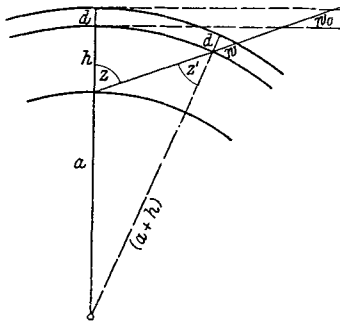


Abb. 3. Zur Bestimmung der Höhe der Ozonschicht über der Erdoberfläche.

(Abb. 3). Sei  $a$  der Erdradius,  $h$  die Höhe der unteren Grenze der Ozonschicht,  $\eta = h/a$ ,  $d$  ihre vertikal gemessene Dicke ( $d \ll h$  angenommen),  $w$  die Weglänge in der Schicht für einen Strahl, der am Erdboden unter dem Winkel  $z$  (Zenitdistanz) gegen die Vertikale einfällt. Schon aus Abb. 3 geht anschaulich hervor, daß  $w$  kleiner ist als der Weg  $w_0 = d/\cos z$  für ebene Erde. Genauer ist (abgesehen von der Strahlenbrechung)

$$\sin z / \sin z' = (a + h) / a = 1 + \eta,$$

$$\text{also} \quad w/d = 1/\cos z' = 1/\sqrt{1 - \left(\frac{\sin z}{1 + \eta}\right)^2}.$$

Der Einfluß der Erdkrümmung macht sich also um so mehr bemerkbar, je höher die Schicht liegt und je niedriger die Sonne steht. Ein numerisches Beispiel:

Zenitdistanz		$z =$	$0^\circ$	$70^\circ$	$80^\circ$	$85^\circ$
$\eta = 0,$	$h = 0 \text{ km}$	$w/d =$	1,00	2,92	5,8	11,4
$\eta = 0,01,$	$h = 6,4 \text{ „}$	$w/d =$	1,00	2,73	4,5	6,1

Durch Beobachtungen bei tiefstehender Sonne ist es also möglich, die Höhenlage der Ozonschicht zu berechnen. Abends und morgens, wenn das Sonnenlicht lange Wege durch die Atmosphäre zurückzulegen hat, werden die ultravioletten Spektralteile aber in der Ebene durch molekulare Zerstreung, sowie durch Dunst- und Staubabsorption besonders stark geschwächt. Um den Ozoneffekt rein zu erhalten, haben P. LAMBERT (72) und seine Mitarbeiter 1924 auf dem Mont Blanc gemessen; sie fanden für die Ozonmenge  $x = 0,32 \text{ cm}$ , für die Höhe  $h = 45 \text{ km}$ .

CABANNES und DUFAY (51) wenden eine andere Methode an: sie verzichten auf direkte Messung des Sonnenlichtes und untersuchen die Himmelselligkeit im Zenit, also das Licht, das durch die Ozonschicht absorbiert und dann in der unteren Atmosphäre zerstreut ist. Dabei wird angenommen, daß Zerstreuung im wesentlichen nur unterhalb der Ozonschicht eintritt. Da das kurzwellige Ende des Sonnenspektrums bei niedriger Sonne aus den erwähnten Gründen oberhalb 3000 ÅE liegt, mußten für diese Messungen die HUGGINSBANDEN (3050 bis 3400 ÅE) verwandt werden. Die Werte für die Höhe liegen ebenfalls zwischen 45 und 50 km und sind um nur einige Kilometer unsicher.

Wesentlich ist bei diesen Rechnungen die Annahme, daß die Ozonmenge  $\alpha$  sich zur Zeit des Sonnenunterganges nicht ändert. Wenn  $\alpha$  tatsächlich doch abnehmen sollte, was, trotz der dagegensprechenden Konstanz des Ozonwertes gelegentlich einer Sonnenfinsternis (68), nicht ausgeschlossen ist, so würde die berechnete Höhe systematisch größer ausfallen als sie in Wirklichkeit ist. Ferner muß man wohl damit rechnen, daß das Ozon mittags tiefer hinabreicht als es die abendlichen Messungen ergeben, weil man sonst die Abhängigkeit des Ozongehaltes von der Wetterlage kaum erklären könnte.

e) **Temperatur. Biologische Bedeutung.** Aus der Tatsache, daß Ozon selektiv im Ultraviolett absorbiert, haben LINDEMANN (16) und DOBSON (2) gefolgert, daß die Temperatur der ozonhaltigen Schicht höher liegen müßte als die der unteren Stratosphäre, und zwar bei etwa 300° abs. Der Gedankengang, der ganz ähnlich der Erklärung der niedrigen Stratosphärentemperatur durch die ultrarote Absorption des Wasserdampfes ist, sei hier im Anschluß an H. PELZER (36) kurz wiedergegeben: In Abb. 4 sei  $EE$  die Verteilung der gesamten eingestrahelten Energie, die einer Gasschicht zukommt, über die Frequenzen  $\nu$ . Wenn das Gas nur ein einziges selektives Absorptionsgebiet der Frequenz  $\nu$  hat und für alle anderen Frequenzen diatherman ist, so kann es nach dem KIRCHHOFFSchen Gesetz auch nur bei derselben Frequenz  $\nu$  ausstrahlen. Angenommen, das Gas habe die Temperatur  $T_0$ , die ihm zukommen würde, wenn es wie ein schwarzer oder grauer Körper strahlen würde;  $A_0A_0$  sei die entsprechende PLANCKSche Energieverteilung für die Ausstrahlung eines schwarzen Körpers dieser Temperatur  $T_0$ . Liegt nun die Absorptionsbande  $\nu_1$  in Ultraviolett (wie bei Ozon), so kann das Gas im dargestellten Fall nicht im Strahlungsgleichgewicht sein, weil die eingestrahlte

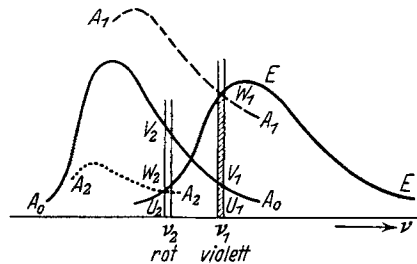


Abb. 4. Zum Strahlungsgleichgewicht selektiv absorbierender Gase.  
(Nach H. PELZER.)

energie  $W_1$  größer ist als die abgestrahlte Energie  $A_1$ . Entsprechend ist die eingestrahlte Energie  $W_2$  an der Frequenz  $\nu_2$  größer als die abgestrahlte Energie  $A_2$ . Das Gas ist also nicht im Strahlungsgleichgewicht.

Energie  $U_1 W_1$  größer als die ausgestrahlte  $U_1 V_1$  ist. Die Temperatur des Gases wird also auf einen höheren Wert  $T_1$  steigen, bis die bei  $\nu_1$  ausgestrahlte Energie ebenfalls gleich  $U_1 W_1$  ist. Liegt dagegen die Absorptionsbande  $\nu_2$  im Ultrarot (wie bei Wasserdampf oder Kohlensäure), so muß die Temperatur auf  $T_2$  sinken. PELZER warnt jedoch davor, beim Ozon neben der starken Ultraviolettabsorption die außerdem vorhandenen, wenn auch viel schwächeren ultraroten Banden zu vernachlässigen, weil sie die Gleichgewichtstemperatur erniedrigen können.

Ehe man diese Ultrarotabsorption nicht genau kennt, ist auch wenig über die *tägliche Temperaturschwankung* in der Höhe zu sagen. In der Troposphäre nimmt bekanntlich ihre Amplitude vom Erdboden aus nach oben stark ab; über Lindenberg beträgt z. B. an heiteren Sommertagen die Differenz zwischen Maximum und Minimum in 2 m Höhe  $11^\circ$ , in 2500 m Höhe nur  $1^\circ$ . Wie H. B. MARIS (72a) theoretisch zu täglichen Schwankungen von  $140^\circ$  in 60 km Höhe kommt, ist aus seiner vorläufigen Mitteilung nicht zu entnehmen.

Schließlich sei noch auf die große biologische Bedeutung der Ozonschicht hingewiesen. Denn obwohl das Ozon nur in einer äquivalenten Dicke von rund 3 mm ( $\sim$  Partialdruck von 0,0005 mm Quecksilber) vorhanden ist, dem Volumen nach also nur im Verhältnis 1 : 3000000 in der Atmosphäre auftritt, schützt es doch z. B. unsere Haut gerade vor den physiologisch wirksamen Strahlen, die in kurzer Zeit schweren Sonnenbrand erzeugen würden. Von medizinischer Seite wird — nebenbei bemerkt — jetzt mehr beachtet, daß das Fensterglas bekanntlich einen weiteren großen Teil des ultravioletten, vom Ozon noch durchgelassenen Sonnenlichtes verschluckt.

## VI. Schallausbreitung.

Gelegentliche Beobachtungen an Kanonendonner, vulkanischen Ausbrüchen, Explosionen usw. haben schon lange gezeigt, daß die Schallstärke in Bodennähe im allgemeinen nicht stetig mit der Entfernung von der Schallwelle abnimmt, sondern daß sich eine innere und eine äußere Hörbarkeitszone unterscheiden lassen, die in den meisten Fällen durch eine Zone des Schweigens getrennt sind, in der kein Schall bemerkt wird. Meist wird die äußere Hörbarkeitszone nur segmentweise nachgewiesen; in einigen Fällen ist sie aber sicher als vollständiger Kreisring aufgetreten. Der Innenradius der Außenzone schwankt in Europa mit der Jahreszeit; er beträgt im Mittel im Winter 110 km, im Sommer 190 km.

Systematisch ist die Untersuchung der Akustik der Atmosphäre (75 bis 78) in den letzten Jahren unter Führung einer Kommission der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft in Angriff genommen worden. Zu verabredeten Zeiten werden Sprengungen ausgelöst, deren Schall

an einem dichten Netz von Stationen durch Ohr- und Registrierbeobachtungen gemessen wird.

Die Laufzeit  $L$  des Schalles als Funktion der Entfernung  $\Delta$  läßt deutlich eine normale und eine anormale Schallausbreitung unterscheiden (75). Wenn  $v_h = \Delta / L$  die horizontal gemessene Ausbreitungsgeschwindigkeit bedeutet, so entspricht die normale Welle, die in der Nähe der Schallquelle ( $\Delta = 0$  bis 340 km) beobachtet wird, einer Fortpflanzung in der Nähe der Erdoberfläche mit der LAPLACESchen Geschwindigkeit  $v = \sqrt{\kappa RT/M}$  ( $\kappa$  Verhältnis der spezifischen Wärmen,  $R$  universelle Gas-konstante,  $T$  abs. Temperatur,  $M$  Molekulargewicht). Für Luft ( $M = 28,95$ ) ist für verschiedene Temperaturen:

$T =$	$-80^\circ$	$-55^\circ$	$-30^\circ$	$0^\circ$	$20^\circ$	$30^\circ$	Celsius
$v =$	278	299	312	331	343	348	m/sec.

Der Weg des normalen Schallstrahles ist durch die Temperatur und Windschichtung in der unteren Atmosphäre bedingt; damit der Schall am Erdboden auf weite Strecken zu vernehmen ist, müssen die Schallwellen, die von der Schallquelle schräg nach oben ausgehen, wieder zur Erde zurückgelenkt werden, was nur dann eintritt, wenn die Schallgeschwindigkeit mit der Höhe zunimmt. Zwei allgemein bekannte Erscheinungen finden damit ihre einfache Erklärung: erstens die gute allseitige Hörbarkeit in windstillen klaren Nächten, in denen sich die Luft durch Ausstrahlung in Bodennähe stärker abkühlt als oben, so daß  $v$  mit der Höhe anwächst; und zweitens die Tatsache, daß der Schall anscheinend vom Winde mitgenommen wird, weil der Wind, der am Boden durch Reibung verzögert wird, in der Höhe stärker ist als unten, so daß die Schallstrahlen entgegen dem Winde nach oben, mit dem Winde nach unten gekrümmt werden. Im allgemeinen nimmt aber  $T$  und damit  $v$  nach oben ab; dann sind die Schallstrahlen nach oben gekrümmt, so daß in genügender Entfernung am Boden kein Schall mehr gehört wird.

Die anormale Schallausbreitung erfolgt mit horizontal gemessenen Geschwindigkeiten von nur 275 bis 305 m/sec; der anormale Schallstrahl, der in  $\Delta = 150$  bis 300 km Entfernung beobachtet wurde, kommt also 1 bis 2 Minuten später an als der normale. Aus der „Laufzeitkurve“ ( $L$  als Funktion von  $\Delta$ ) lassen sich, ähnlich wie bei Erdbebenwellen, Aussagen über die Bahn des Schalles ableiten. Man findet, daß der anormale Schall in größeren Höhen verlaufen sein muß, ehe er wieder zur Erde zurückkommt; zwischen 40 bis 50 km Höhe werden Schallstrahlen zur Erde zurückgelenkt, und zwar muß die dort erreichte „Scheitelgeschwindigkeit“ ebenso groß sein wie an der Erdoberfläche oder größer.

Die Ballonaufstiege geben keinen Anhalt zur Erklärung der anormalen Schallausbreitung, weil die in der Höhe gemessenen Temperaturen viel zu niedrig sind. Windschichtung kann auch nicht die Ursache sein, weil



sie nur eine einseitige Schallausbreitung, also keine ringförmigen Zonen erklären kann. Früher hat man die Zunahme von  $v$  mit der Höhe auf eine Herabminderung des mittleren Molekulargewichtes der Luft ( $M$  am Boden 28,95) zurückführen wollen; dann wäre selbst bei Wasserstoff eine Beimengung von über 25 vH erforderlich, was nicht zu den sonstigen Beobachtungen (Polarlicht, Ozon) paßt. Es bleibt deshalb vorläufig wohl nur noch der Schluß übrig, daß in 40 km Temperaturen von etwa  $+30^\circ\text{C}$  herrschen. Eine Erklärungsmöglichkeit dieser hohen Temperatur durch die selektive Ultraviolettabsorption des Ozons ist oben (S. 131) angedeutet worden.

## VII. Druck und Zusammensetzung.

Nach dem DALTONSchen Gesetz ordnen sich die einzelnen Gase eines ruhenden Gasgemisches, das unter der Wirkung der Schwerkraft steht, völlig unabhängig voneinander an. Für die Druckänderung mit der Höhe  $h$  über dem Boden gilt also für jedes einzelne Gas ( $p_s$  Partialdruck,  $\rho_s$  Partialdichte,  $T$  Temperatur,  $g$  (unabhängig von  $h$  angenommen) Schwerebeschleunigung,  $R$  abs. Gaskonstante,  $M_s$  Molekulargewicht) die statische Grundgleichung  $dp_s = -g\rho_s dh$ , oder auch, wegen der Gasgleichung  $p_s = R\rho_s T/M_s$ ,  $dp_s/p_s = -gM_s dh/RT$ . Bezeichnet man in üblicher Weise als „Höhe der homogenen Atmosphäre“  $H_s$  diejenige Höhe, die eine aus dem Gase  $s$  bestehende Atmosphäre hätte, wenn sie in jeder Höhe dieselbe Dichte  $\rho_{s0}$  wie am Boden hätte, so ergibt sich aus der ersten Form der statischen Grundgleichung, daß  $p_s$ , und nach der Gasgleichung auch  $T$ , in einer solchen homogenen Atmosphäre linear mit der Höhe  $h$  abnehmen. Ist  $p_{s0}$  der Bodendruck, so erhält man durch Integration  $H_s = p_{s0}/g\rho_{s0} = RT_0/gM_s$ . Für trockene Luft ist beispielsweise das mittlere Molekulargewicht  $\bar{M} = 28,95$  einzusetzen, wobei sich  $\bar{M}$  aus den Molekulargewichten  $M_s$  der einzelnen Gase, die mit dem Gewichtsanteil  $\alpha_s$  am Gramm des Gemisches beteiligt sind, berechnet aus  $1/\bar{M} = \sum \alpha_s/M_s$ .  $H_s$  hängt also nicht vom Bodendruck, sondern nur vom Molekulargewicht des Gases und von der Temperatur  $T_0$  am Boden ab. Für  $T_0 = 273^\circ$  ergibt sich  $H_s$  für einige Gase wie folgt:

	Luft	Stickstoff	Sauerstoff	Argon	Kohlensäure	Helium	Wasserstoff
$H_s$ (km)	7,99	8,26	7,23	5,80	5,23	58,4	114,8

Man kann die statische Grundgleichung schreiben

$$dp_s/p_s = -(T_0/T) dh/H_s.$$

Wenn  $T$  unabhängig von  $h$  ist, folgt daraus für den Unterschied der Partialdrucke in zwei Höhen  $h_1 > h_2$

$$\log p_{s_1} - \log p_{s_2} = (T_0/T) \cdot (h_1 - h_2)/H_s.$$

In einem rechtwinkligen Koordinatensystem mit  $\log p_s$  als Abszisse,  $h$  als Ordinate wird der Druck als Funktion der Höhe in jedem isothermen

Höhenintervall durch eine Gerade dargestellt; wenn  $T$  sich mit der Höhe ändert, so kann die Kurve der Druckabnahme nach bekannten Regeln der graphischen Integration aus einzelnen solchen Geradenstücken zusammengesetzt werden, indem für passende Höhenschichten Mitteltemperaturen angesetzt werden. Der Druck nimmt um so langsamer ab, je größer  $H_g$ .

Wenn die Atmosphäre vollständig in Ruhe wäre, so würden demnach im Diffusionsgleichgewicht unter der Wirkung der Schwerkraft nach oben zu die leichteren Gase immer mehr hervortreten; in genügend großen Höhen würde das leichteste Gas praktisch allein vorhanden sein, so klein sein Anteil am Gasgemisch in Bodennähe auch wäre. In der Troposphäre ist nun die vertikale Durchmischung, die z. B. schon durch die Instabilität im Strahlungsgleichgewicht erzeugt wird, so stark, daß sie den sehr langsamen Vorgang der molekularen Diffusion vollständig kompensiert. SMOLUCHOWSKI (11) bestätigte durch Rechnung, daß die „Entmischungsgeschwindigkeit“ z. B. von Stickstoff und Sauerstoff unter der Wirkung der Schwerkraft sehr gering ist. Bis auf den Gehalt an Wasserdampf und Kohlensäure, der von Kondensation und von Vorgängen in Bodennähe abhängt, haben Luftproben bei Ballonfahrten (79) auch keine nennenswerte Änderung der Zusammensetzung mit der Höhe ergeben.

In der Stratosphäre dagegen nimmt die Temperatur nach oben langsam zu; es herrscht stabiles Gleichgewicht, das vertikale Durchmischung erschwert. Bis vor wenigen Jahren war deshalb die Ansicht verbreitet, daß die Lufruhe in der Stratosphäre ausreiche, damit sich dort die Luft durch Diffusion entmischen könnte. CHAPMAN und MILNE (1) haben die Verhältnisse untersucht, die aus der Annahme verschiedener Höhen der Grenze zwischen Konvektion und Diffusion folgen. Abb. 5 veranschaulicht in den ausgezogenen Linien, wie die Partialdrücke bei ungestörter Diffusion mit der Höhe abnehmen, wenn man von der bekannten Zusammensetzung in 12 km Höhe ausgeht und durchweg die Temperatur zu  $-54^\circ\text{C}$  annimmt. Der Gesamtdruck (der nicht in Abb. 5 eingetragen ist) entspricht etwa dem Partialdruck des vorwiegenden Bestandteils, würde also zunächst etwa dem des Stickstoffs folgen und dann, oberhalb 120 km, mit dem des Heliums langsamer abnehmen. Man erhielte

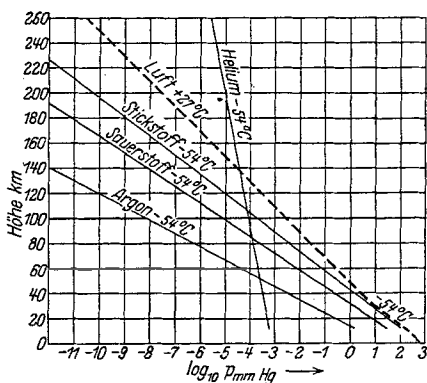


Abb. 5.

Abhängigkeit des Druckes von der Höhe. Abszisse: dekadische Logarithmen des in mm Quecksilber angegebenen Druckes.

also eine untere Sauerstoff-Stickstoffsphäre mit zunehmendem  $N_2$ -Gehalt, die ziemlich schnell bei etwa 110 km in eine Heliumsphäre überginge. Dabei ist der  $He$ -Gehalt am Boden dem Volumen nach zu  $4 \cdot 10^{-6}$  des Ganzen angenommen. Wäre auch Wasserstoff vorhanden, so würde dieses Gas natürlich schließlich vorherrschen.

CHAPMAN und MILNE ließen Wasserstoff außer Betracht, weil die Anwesenheit von  $H_2$  in der unteren Atmosphäre ungewiß ist (dem Volumen nach sicherlich weniger als fünf Teile in  $10^6$ ), weil ferner  $H_2$  Gelegenheit zur Bindung an Sauerstoff hat, und schließlich wegen der Abwesenheit von Wasserstofflinien im Nordlichtspektrum. Für die Vorgänge unterhalb 100 km ist es ziemlich gleichgültig, ob leichte Gase vorhanden sind, und wo die untere Grenze des Diffusionszustandes liegt; oberhalb 100 km entscheiden dagegen beide Tatsachen über Druck und Zusammensetzung. In 400 km Höhe würden (ohne  $H_2$ ) im Kubikzentimeter Luft noch  $4 \cdot 10^9$   $He$ -Atome vorhanden sein (mittlere freie Weglänge 400 m), dagegen selbst im Liter weniger als ein Molekül der anderen Gase; in 1000 km Höhe wären auch nur noch  $10^5$   $He$ -Atome pro Kubikzentimeter, und die mittlere freie Weglänge wäre 30000 km, aber natürlich nach unten kleiner, nach oben größer.

Im Gegensatz zu diesen älteren Anschauungen zeigt das Nordlichtspektrum, daß auch oberhalb 100 km die Atmosphäre aus Sauerstoff und Stickstoff besteht, während nichts für die Anwesenheit von  $He$  spricht. Nach den Schallbeobachtungen steigt die Temperatur oberhalb 30 bis 40 km auf  $300^\circ$  abs. Die Anwesenheit des Ozons wäre hier nur insofern wichtig, als dadurch eine Möglichkeit zur Erklärung dieser hohen Temperaturen gegeben wäre, während das hohe Molekulargewicht des Ozons nicht die Druckabnahme beeinflussen würde, weil der Partialdruck ( $5 \cdot 10^{-4}$  mm Hg in etwa 50 km Höhe) zu gering ist. Die stark gestrichelte Kurve in Abb. 5 veranschaulicht die Abnahme des Gesamtdruckes mit der Höhe, wenn man von der (ziemlich willkürlichen) Annahme ausgeht, daß die Luft bis auf die geringfügigen Anteile an Wasserdampf, Kohlensäure und Ozon *völlig durchgemischt* ist, und daß die Temperatur oberhalb 35 km  $300^\circ$  abs. beträgt. Diese Annahmen liegen auch der folgenden Tabelle zugrunde; gegenüber den alten Annahmen erhöhen sich Druck und Dichte in 90 km auf etwa das Zehnfache, während oberhalb 150 km, infolge Fehlens von  $He$ , der Druck erniedrigt wird.

Höhe (km) . . . . .	0	50	90	130	250	(500)
Druck (mm Hg) . . . . .	760	1	$10^{-2}$	$10^{-4}$	$10^{-10}$	( $10^{-22}$ )
Mittl. freie Weglänge (cm)	$9 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-3}$	0,7	70	$7 \cdot 10^7$	( $7 \cdot 10^{19}$ )
Zahl der Moleküle pro $cm^3$	$2,7 \cdot 10^{19}$	$3,5 \cdot 10^{16}$	$3,5 \cdot 10^{14}$	$3,5 \cdot 10^{12}$	$3,5 \cdot 10^6$	( $3,5 \cdot 10^{-6}$ )

Die Folgerungen aus anderen Annahmen erhält man leicht, indem man, vom Boden ausgehend, ähnliche Kurven konstruiert, die in jeder Höhe diejenige Druckabnahme aufweisen, die der Temperatur und Zusammensetzung entspricht, entsprechend der letzten Formel auf S. 134.

Schließlich sei noch folgende Möglichkeit angedeutet: Die Tatsache, daß im Nordlichtspektrum bisher nur Sauerstoff und Stickstoff nachgewiesen wurden, ist noch kein unbedingt zwingender Beweis, daß andere Gase nicht vorhanden sind. Vor solchen voreiligen Schlüssen warnt (außer analogen Fehlschlüssen in der Astrophysik) schon die Entdeckungsgeschichte der grünen Linie, die bisher die einzige nachgewiesene Sauerstofflinie im Nordlicht ist. Wenn man auf Grund dieser Überlegung die Anwesenheit leichter Gase (Helium) in der Atmosphäre überhaupt in Betracht zieht, so könnte man die große Höhererstreckung der Atmosphäre leichter erklären, als wenn man eine reine Stickstoff-Sauerstoffatmosphäre annimmt; denn durch Mischung mit *He* würde das mittlere Molekulargewicht so erniedrigt werden, daß der Druck wesentlich langsamer mit der Höhe abnähme, als man, ohne *He*, selbst durch Annahme sehr hoher Temperaturen erhielte.

### VIII. Erdmagnetische Aufschlüsse.

a) **Das Stromsystem der sonnentägigen Variationen** (81, 82). Die Hypothese von der Existenz einer hohen leitenden Atmosphärenschicht wird gewöhnlich HEAVISIDE (1902) und KENNELLY zugeschrieben, die damit erklären wollten, weshalb die elektrischen Wellen der drahtlosen Telegraphie sich nicht geradlinig in den Raum ausbreiten, sondern um die gekrümmte Erdoberfläche herum geführt werden. Dabei vergißt man oft, daß schon wesentlich früher BALFOUR STEWART (1882) und A. SCHUSTER (1886) aus den tagesperiodischen Variationen des erdmagnetischen Feldes auf die Notwendigkeit einer solchen Schicht geschlossen haben.

Schon in den Registrierungen der erdmagnetischen Elemente für einzelne Tage erkennt man eine tagesperiodische Variation, die man durch Mittelbildung über mehrere Tage (Monate usw.) von dem Einfluß unperiodischer Änderungen befreien kann. Die Amplituden dieser täglichen Gänge erreichen etwa  $\frac{1}{1000}$  des mittleren permanenten Feldes, also 0,0005 CGS. Sie wechseln nach den Beobachtungen der Observatorien in ziemlich unübersichtlicher Weise mit dem Ort und mit der Jahreszeit. Die tägliche Veränderung des Kraftvektors ist am Tage stärker als nachts, im Sommer stärker als im Winter; ferner läßt sich eine elfjährige Periodizität in dem Charakter der täglichen Schwankung erkennen, die der Sonnenfleckenperiode parallel geht. An Stationen in gleicher geographischer Breite sind die Variationen sehr ähnlich, so daß man in erster Näherung den ortszeitlichen Verlauf der täglichen Variation an einem einzelnen Ort als typisch für den ganzen Breitenkreis ansehen kann. Mit derselben Näherung kennt man also auch den magnetischen Zustand längs des Breitenkreises in jedem Augenblick.

Mit Hilfe von Stationen in verschiedenen Breiten gelangt man auf diese Weise zu Karten, die für einen bestimmten Augenblick (nach Weltzeit) die geographische Verteilung des täglichen Ganges in Abweichungen

vom Tagesmittel darstellen. Ein magnetisches Feld, das auf der ganzen Kugeloberfläche bekannt ist, läßt sich nun nach bekannten GAUSSSchen Sätzen durch Entwicklung nach Kugelfunktionen in drei Teile zerlegen, nämlich in zwei Anteile, die je aus einem Potential ableitbar sind und die magnetische Wirkung von Strömen oder Magneten darstellen, die ganz innerhalb oder ganz außerhalb der Erdoberfläche ihren Sitz haben, und ferner einen potentiallosen Anteil, der als Wirkung von Strömen gedeutet werden kann, die die Erdoberfläche vertikal durchsetzen.

Die Rechnung zeigt, daß ein potentialloser Anteil fehlt, und daß der Hauptteil des tagesperiodischen Feldes aus Ursachen stammt, die *über* der Erdoberfläche liegen, — im Gegensatz zum permanenten Feld,

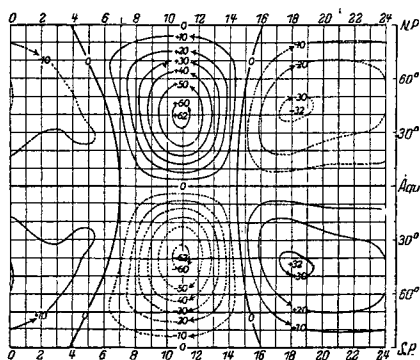


Abb. 6. Tag- und Nachtgleichen.

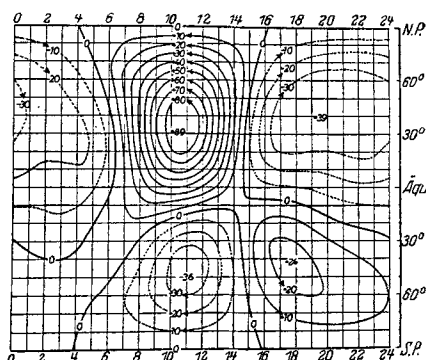


Abb. 7. Nordsummer.

Abb. 6—7. Tagesperiodisches Stromsystem zur Zeit eines Sonnenfleckenminimums. Erdkarten. Die Meridiane sind durch die Ortszeit bezeichnet, 12 = Mittag. Stromlinien in Abständen von 10000 Ampère. Einheit der Zahlen 1000 Ampère. Pfeile in der Stromrichtung. Die Gesamtstromstärke des Hauptwirbels am Vormittag beträgt zur Zeit der Tag- und Nachtgleichen 62000, im Sommer 89000 Ampère.

dessen Sitz ja fast ganz im Erdinnern liegt. Da bewegliche permanente Magnete außerhalb der Erdoberfläche nicht anzunehmen sind, muß es sich bei den tagesperiodischen Variationen also um die magnetischen Wirkungen von Stromsystemen handeln, die man rein formal aus den magnetischen Daten berechnet (Abb. 6 und 7). Charakteristisch ist der kräftige Stromwirbel auf der Tagseite der Sommerhalbkugel; nachts sind die Ströme schwach. Denkt man sich das Stromsystem von Osten nach Westen über die Erde hinwegziehen, so kann man nach einer der bekannten Regeln leicht ableiten, daß z. B. in Potsdam ( $52,5^\circ$  N. Br.) im Sommer etwa folgende erdmagnetische Schwankung eintritt: Nordkomponente mittags Minimum; Ostkomponente Maximum 8 Uhr, Min. 13 Uhr; Vertikalkomponente (abwärts positiv) Minimum mittags.

b) **Grundgedanke der Erklärung.** Die Erklärung dieses Stromsystems beruht auf der bekannten Tatsache, daß in einem elektrischen Leiter, der sich relativ zum Kraftfeld eines Magneten bewegt, ein Strom induziert wird. Einen solchen Leiter sollen die höchsten Schichten der Atmosphäre darstellen. Sie werden bewegt durch die vorwiegend horizontalen Schwingungen, die mit den tagesperiodischen Schwankungen des Luftdrucks zusammenhängen, und die teils durch die tagesperiodische Erwärmung und Abkühlung, teils durch Ebbe- und Flutkräfte erzeugt werden (82, 83). Da dieser Vorgang ähnlich der Stromerzeugung in Dynamomaschinen ist, spricht man vergleichsweise vom „atmosphärischen Dynamo“: Das permanente Magnetfeld der Erde entspricht dem der feststehenden Magnete, die Atmosphäre ist der Anker, der durch die

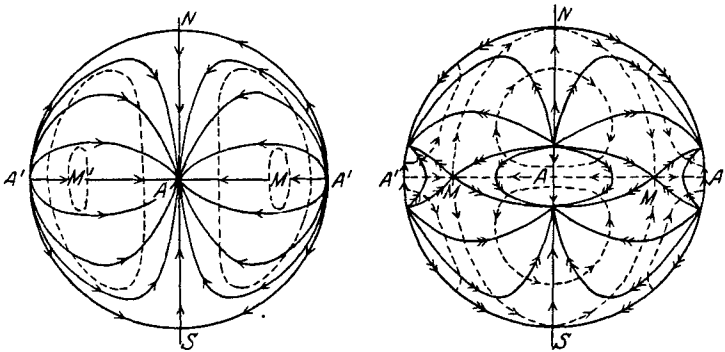


Abb. 8. Zwei schematische Erdansichten (Halbkugeln) zur Erklärung der tagesperiodischen Variationen des Erdmagnetismus. Links: Ebbe- und Flutzirkulation; Linien gleichen Luftdrucks (gestrichelt) und Strömungslinien der Luft (ausgezogen). Rechts: Elektrische Stromlinien in der Höhe (gestrichelt) und horizontale magnetische Kraftlinien (ausgezogen), die von diesem Stromsystem an der Erdoberfläche bewirkt werden.

(Nach S. CHAPMAN.)

Wärmestrahlung der Sonne sowie durch die Gezeitenkräfte der Sonne und des Mondes bewegt wird, und die hohen leitenden Schichten sind die „Wicklungen“, in denen die Ströme erregt werden.

Die schematische Abb. 8 veranschaulicht diesen Grundgedanken an dem vereinfachten Beispiel der halbtägigen atmosphärischen Ebbe und Flut. Es sind zwei schematische Ansichten einer Erdhalbkugel gezeichnet,  $N$ ,  $S$  Nord- und Südpol,  $A'A'$  Äquator. Die linke Abbildung zeigt die Druckwelle (gestrichelt), Maximum in  $M$ , Minimum in  $M'$ ; das flut-erzeugende Gestirn (z. B. der Mond) steht also über dem Punkte  $M$ . Da die Druckwelle mit dem Monde von Osten nach Westen über die Erde fortschreitet, konvergieren die Strömungslinien der Luftbewegung (ausgezogen) nach dem Punkte  $A$  halbwegs zwischen  $M$  und  $M'$ . Aus diesen Strömungslinien der Luft lassen sich die elektrischen Kräfte und daraus

die elektrischen Strömungslinien ableiten, die in der rechten Abbildung gestrichelt dargestellt sind. Dabei ist der Winkel von  $11,5^\circ$  zwischen magnetischer und Rotationsachse der Erde vernachlässigt. Da die Luftbewegung horizontal verläuft und auch die leitende Fläche sich horizontal erstreckt, kommt für die Induktion nur die vertikale Komponente des erdmagnetischen Feldes in Betracht. Diese verschwindet am Äquator und ist am Nordpol abwärts, am Südpol aufwärts gerichtet. Für die höheren Breiten gewinnt man die elektrischen Stromlinien unmittelbar nach der Regel, daß Luftgeschwindigkeit, magnetisches und induziertes elektrisches Feld ein Rechtssystem bilden. Da es sich um eine geschlossene Fläche handelt, müssen sich die Stromlinien in der Äquatorzone schließen. Sie verlaufen dort also entgegengesetzt den schwachen elektromotorischen Kräften, die durch die kleine Vertikalkomponente des permanenten Feldes induziert werden, und die im stationären Zustand durch das elektrische Feld statischer Ladungen kompensiert werden.

Die Theorie der magnetischen Variationen wird dadurch verwickelt, daß das veränderliche Magnetfeld der äußeren Ströme im Erdinnern Erdströme erzeugt, deren magnetisches Feld sich ebenfalls in den Registrierungen bemerkbar macht. Die Wirkungen des inneren und des äußeren Stromsystems verstärken sich in den horizontalen magnetischen Komponenten, während die vertikalen Feldschwankungen einander schwächen; das primäre äußere Feld ist etwa 2,5mal so stark als das sekundäre innere.

S. CHAPMAN (84) hat die SCHUSTERSche Theorie zu einem gewissen Abschluß gebracht. Die Stromstärke hängt (im rohen Durchschnitt) ab von dem Produkt  $\sigma DuZ$  ( $\sigma$  mittlere spezifische Leitfähigkeit,  $D$  Dicke der Schicht;  $u$  horizontale Geschwindigkeit der Luft,  $Z$  Vertikalkomponente des permanenten Magnetfeldes). Am gleichen Ort ändern sich aber im Lauf eines Sonnentages sowohl  $\sigma$  wie  $u$ , so daß sich nicht entscheiden läßt, welcher dieser beiden Faktoren für die Variation des Produktes verantwortlich ist. Es war deshalb ein glücklicher Gedanke, neben der solaren auch die mondentägige (lunare) erdmagnetische Schwankung heranzuziehen.

c) **Die lunaren Variationen.** In den Veröffentlichungen der erdmagnetischen Observatorien sind die Werte der erdmagnetischen Elemente oder Kraftkomponenten für jede Stunde fortlaufend mitgeteilt. Man eliminiert daraus zunächst die sonnentägige Variation und ordnet den Rest nach Mondzeit, wobei man den Montag von durchschnittlich 24,84 Sonnenstunden gleichförmig in 24 Mondstunden einteilt, beginnend mit der oberen Mondkulmination. Im Mittel über alle Mondphasen ergibt sich dann in allen Komponenten eine lunare Variation von außerordentlich einfachem Charakter, nämlich reine Sinuswellen von 12 Mondstunden Periode, mit Amplituden, deren Größenordnung noch zehnmal

kleiner ist als die der solaren Welle. Die lunare Schwankung der Deklination in Potsdam beträgt im Jahresmittel rund 10 Bogensekunden; um so winzige Variationen festzustellen, müssen natürlich langjährige Reihen bearbeitet werden.

Die einfache Form der lunaren Welle war nach der SCHUSTERSCHEN Theorie zu erwarten. Denn einerseits können vom Monde nur Gravitationswirkungen ausgehen, so daß die Luftbewegung den einfachen Typus der Ebbe und Flut haben wird; das ist ja auch direkt aus den lunaren Druckschwankungen bekannt, während bei den solaren Druckwellen thermische Wirkungen überwiegen. Andererseits kann man auch annehmen, daß die totale Leitfähigkeit  $\sigma D$ , die wesentlich vom Sonnenstande abhängt, im Mittel über alle Mondphasen an jedem Ort konstant ist, weil zu jeder Sonnenstunde alle Stellungen des Mondes gleich oft im Monat vorkommen.

Ganz anders wird jedoch das Bild, wenn man die einzelnen Mondphasen, also Neumond, erstes Viertel usw. getrennt hält, so daß in jeder Gruppe jede Mondstunde mit einer bestimmten Sonnenstunde zusammenfällt. Dann zeigt sich (Abb. 9), daß zur halbtägigen Welle andere Glieder hinzutreten, die bewirken, daß die Variationen während des hellen Tages wesentlich stärker sind als nachts. Damit ist überzeugend nachgewiesen, daß die totale Leitfähigkeit tatsächlich vom Sonnenstande abhängt.

d) **Daten für die Leitfähigkeit.** Wenn man die Selbstinduktion berücksichtigt, so ergibt die gemeinsame Bearbeitung von solaren und

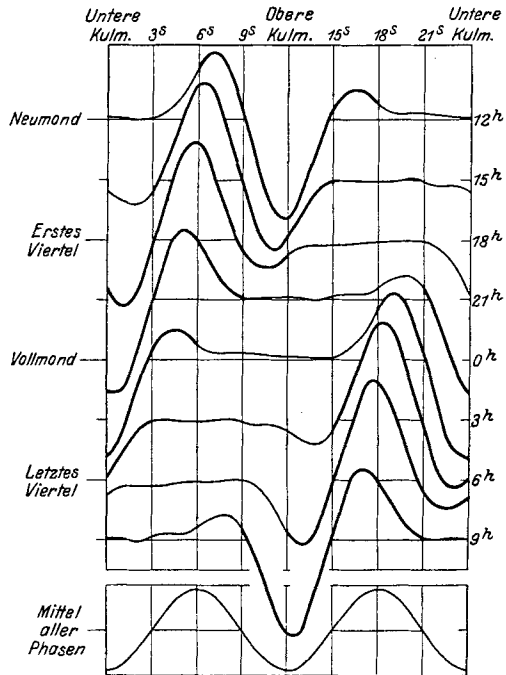


Abb. 9. Mondentägiger Gang der magnetischen Westkomponente in Batavia für 8 Mondphasen. Am rechten Rand ist die mittlere Sonnenzeit angeschrieben, zu der der Mond in der betreffenden Phase oben kulminiert. Für die Zeit, in der die Sonne über dem Horizont steht, ist die Kurve stärker ausgezogen. Der Abstand der Nulllinien für die oberen 8 Kurven entspricht  $4 \cdot 10^{-5}$  Gauß; Gesamtamplitude des Ganges im Mittel aller Phasen  $5,4 \cdot 10^{-5}$  Gauß.



lunaren erdmagnetischen Variationen zur Zeit eines Sonnenfleckenmaximums  $\sigma D = 3 \cdot 10^4 \text{ Ohm}^{-1}$  für Punkte, in denen die Sonne im Zenit steht; der nächtliche Wert ist wesentlich kleiner als der Mittagwert, höchstens ein Zwanzigstel. Eisen von  $0^\circ \text{ C}$  hat die spezifische Leitfähigkeit  $10^5 \text{ cm}^{-1} \text{ Ohm}^{-1}$ . Die gesamte leitende Schicht in der Atmosphäre ist also, in bezug auf die Stromleitung, äquivalent einer metallenen Kugelschale, deren Dicke mit Sonnenstand, Jahreszeit und Fleckentätigkeit innerhalb der Grenzen 3 mm und 0,05 mm wechselt.

Um einen unteren Grenzwert für die spezifische Leitfähigkeit zu bekommen, werde  $D = 300 \text{ km}$  gesetzt. Das gibt für die Tagseite beim Sonnenfleckenmaximum  $\sigma = 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ Ohm}^{-1}$ , gleich dem Leitvermögen einer  $1/100$  Normallösung  $\text{NaCl}$  (0,6 g/liter) bei  $18^\circ \text{ C}$ ; Meerwasser mit 35 g Salzen pro 1000 g Wasser hat das mittlere Leitvermögen  $6 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \text{ Ohm}^{-1}$ . Zum Vergleich einige luftelektrische Daten für Bodennähe: Leitfähigkeit der Luft  $10^{-16} \text{ cm}^{-1} \text{ Ohm}^{-1}$ ; Dichte des luftelektrischen Vertikalstromes, der bei schönem Wetter von oben nach unten geht,  $10^{-16} \text{ Amp/cm}^2$ , bei dem normalen Potentialgefälle 1 Volt/cm. Die Leitfähigkeit der Luft ist oben also bis zu  $10^{13}$  mal so groß als unten. Ähnlich berechnet sich die Stromdichte der horizontalen Ströme in der Höhe 10<sup>5</sup>mal so groß als die der vertikalen Schönwetterströme am Boden.

e) **Schwierigkeiten.** Die von CHAPMAN ausgebaute Theorie vermag die Beobachtungen in großen Zügen gut zu erklären. Die Differenzen zwischen Beobachtung und Rechnung gehen vermutlich vor allem auf das innere Stromsystem zurück. Denn bei der relativ hohen Leitfähigkeit des Meerwassers gegenüber dem Boden, sowie bei den Verschiedenheiten der täglichen Druckschwankung über Land und Meer werden zu dem einheitlichen, von Osten nach Westen ziehenden System örtliche Unregelmäßigkeiten hinzukommen, die bei der geringen Zahl und schlechten Verteilung der magnetischen Observatorien (im ganzen 50, davon 20 allein in Europa, d. h. auf  $1/50$  der Erdoberfläche, und nur 9 auf der Südhalbkugel) nicht genauer feststellbar sind. Beruhigend ist die Feststellung, daß das Verhältnis der solaren zu den lunaren Variationen beim Erdmagnetismus mit 10 : 1 ungefähr dem Verhältnis der entsprechenden, am Boden beobachteten Luftdruckwellen (16 : 1) entspricht; die Größenordnung der berechneten Leitfähigkeit muß also stimmen.

Andererseits ergibt sich die Phase der Luftsoszillation in der Höhe merkwürdigerweise umgekehrt, als es den Druckwellen am Boden entspricht. Zur Erklärung kann man, angesichts der verwickelten Theorie der erzwungenen atmosphärischen Druckwellen auf rotierender Erde, vorläufig nur Vermutungen äußern. Man kann darauf hinweisen, daß die untere Atmosphäre in Resonanz mit den anregenden Kräften schwingt; da die Eigenschwingung für von Osten nach Westen wandernde Druckwellen der angenäherten Form  $\cos^2 \varphi \sin 2\lambda$  ( $\varphi$  geogr. Breite,  $\lambda$  Länge) bis auf wenige Minuten mit 12 Sonnenstunden zusammenfällt, ist die

solare halbtägige Welle 6ofach, die lunare Welle dreifach verstärkt gegenüber den Werten, die sie bei Gleichgewicht zwischen Druckgradienten am Boden und anregender Kraft hätten (83). Infolge dieser Resonanz sind also oben die periodischen Druckgradienten umgekehrt als am Boden, und es wäre denkbar, daß sich an Unstetigkeitsflächen der Temperatur interne Wellen ausbilden, wodurch oberhalb dieser Flächen die Bewegungen entgegengesetzt denen am Boden würden. — CHAPMAN denkt dagegen an selbständige tägliche Temperaturschwankungen und damit verbundene Luftzirkulation in der leitenden Schicht, verursacht durch die starke Absorption des Sonnenlichtes durch das Ozon. (Vgl. S. 131.)

**f) Magnetische Störungen.** Bisher war nur von den tagesperiodischen Variationen die Rede, wie sie sich im Durchschnitt aller Tage ergeben. Innerhalb der elfjährigen Sonnenfleckenperiode ändert der tägliche Gang seine Amplitude, weniger seinen Charakter; jedoch besteht ein bemerkenswerter Unterschied zwischen dem Verhalten der solaren und der lunaren Schwankung. In Greenwich wächst z. B. die Deklinationsamplitude vom Fleckenminimum zum -maximum in der solaren Schwankung um 60 bis 70 vH, in der lunaren dagegen um weniger als 20 vH. Dagegen ist die lunare Schwankung viel empfindlicher gegenüber der von Tag zu Tag wechselnden erdmagnetischen Unruhe.

Bei ausgesprochenen magnetischen Störungen wird der normale tägliche Gang nicht bloß vergrößert, sondern es tritt ein ganz anders arteter täglicher Gang hinzu, der auf der ganzen Erde durch wesentlich eintägige Wellen übersichtlich dargestellt werden kann (84). Da Störungen wohl stets durch Eindringen von Korpuskularstrahlung in die Nordlichtzone entstehen, muß die Injektionsstelle vermutlich auch stärker ionisiert sein, wodurch die zusätzlichen Variationen sich erklären müßten. Freilich besteht darüber noch keine Klarheit; ebenso fehlt eine befriedigende Theorie, die den Ablauf der magnetischen Störungen erklärt, obwohl die meisten magnetischen Stürme ziemlich einheitlich verlaufen.

**g) Andere Variationen.** Mit Recht hat man bei der SCHUSTERSCHEN Theorie die Frage aufgeworfen, weshalb nur die winzigen periodischen Luftversetzungen — deren Geschwindigkeit am Boden einige cm/sec erreicht, und die am Erdboden völlig von den unperiodischen Winden verdeckt werden — durch Induktion erdmagnetische Wirkungen erzeugen sollen, während die unperiodischen Bewegungen sich nicht nachweisen lassen. Man kann diese Frage wohl nur dahin beantworten, daß in der Tat an magnetisch ruhigen Tagen innerhalb der leitenden Schicht keine unperiodischen Bewegungen etwa nach Art der Zyklonen und Antizyklonen am Boden bestehen können. Denn bei der starken Abhängigkeit der Störungen vom Fleckenzustand der Sonne ist es kaum anzunehmen, daß ein nennenswerter Prozentsatz der Störungen anders angeregt wird als durch solare Korpuskularstrahlung. Erst durch diese

werden, gleichzeitig mit der Erhöhung der Leitfähigkeit, auch großräumige Luftbewegungen ausgelöst. — Stationäre Winde in der Höhe, etwa nach Art der Passate, müßten sich im permanenten magnetischen Feld in einem systematischen äußeren Feldanteil zeigen; dieser ist aber noch ziemlich unsicher.

Nach AD. SCHMIDT (86) ist es aussichtslos, auf empirisch-statistischem Wege nach erdmagnetischen Wirkungen einer sternzeitlichen periodischen Schwankung der durchdringenden Höhenstrahlung, also auch dem von ihr bewirkten Anteil an der Ionisation (S. 151) zu suchen.

Schnelle Änderungen des erdmagnetischen Feldes lassen sich mit den gewöhnlichen Variometern wegen deren Trägheit nicht verfolgen. Man verwendet deshalb geschlossene Kabel und mißt den in ihnen induzierten elektrischen Strom, ähnlich wie man beim Rahmenempfang in der drahtlosen Telegraphie das magnetische Wechselfeld in Stromschwankungen umsetzt. Der scheinbar glatte Verlauf der erdmagnetischen Elemente löst sich dann zu gewissen Zeiten auf in kleine, überraschend regelmäßige Schwingungen, die man als *Elementarwellen* oder *Pulsationen* bezeichnet, und deren Periode 5 bis 100 Sekunden beträgt (80, 85). Offenbar entstehen sie, wie die täglichen Gänge, durch ähnliche regelmäßige Luftschwingungen in der leitenden hohen Atmosphäre. Dabei liegt der Gedanke an den Fading-Effekt (Schwunderscheinung) nahe, dessen Perioden ja von derselben Größenordnung sind (S. 147).

### IX. Elektrische Wellen.

Es ist schon erwähnt worden (S. 137), daß auch die Ausbreitung der elektrischen Wellen zu der Annahme einer hohen leitenden Atmosphärenschicht geführt hat. Zwar pflanzt sich, wegen der Leitfähigkeit des Erdbodens, auch längs der Erdoberfläche eine Bodenwelle (99) fort und überwindet die Erdkrümmung, wenn auch die Schwächung dieser Bodenwelle durch Absorption die erzielten Reichweiten größer erscheinen ließ, als theoretisch zu erwarten war. Aber erst die Erfahrungen mit kurzen Wellen zwangen in den letzten Jahren dazu, eine atmosphärische Führungsschicht anzunehmen. Die große Reichweite kurzer Wellen zeigt sich in dem Nachweis von 15 m-Wellen, die die Erde zweimal in je 0,138 sec umkreist hatten (100). Praktisch berücksichtigt man dieses Erkenntnis, indem man die Wellenenergie durch geeignete Antennenanordnungen (Reflektoren) unter einem Winkel nach oben aussendet (95); für 11- und 15 m-Wellen zwischen Nauen und Buenos Aires ergab sich ein Maximum der Empfangsintensität bei 38° Erhebung des Reflektors.

Unter Hinweis auf andere ausführliche Berichte (96, 97) sollen hier nur die Hauptpunkte berührt werden. Nach den ersten englischen und amerikanischen Messungen an Wellen, die von der HEAVISIDE-Schicht zum Boden zurückgelangen, haben APPLETON (87, 88, 89) und seine Mitarbeiter systematische Beobachtungen über die Höhenlage der

Schicht angestellt. In etwa 100 km Abstand von der Sendestelle werden Wellen der Länge 400 m mit einer Kombination verschiedener Antennen empfangen, wodurch es möglich wird, die von oben kommende Welle zu trennen von derjenigen, die sich längs des Bodens fortpflanzt. Die Höhe der Schicht, die die Wellen zur Erde zurücklenkt, ergab sich nachts im Sommer zu 90 bis 130 km. Im Winter, während der drei letzten Nachtstunden, wurden häufig 250 bis 350 km gemessen; sobald das Sonnenlicht die Atmosphäre trifft, rückt die untere Grenze der Schicht wieder auf etwa 100 km herab. Wenn der Tag weiter fortschreitet, so bildet sich anscheinend unter der eigentlichen HEAVISIDE-Schicht eine weitere ionisierte Schicht (bis zu 40 bis 50 km herab), die aber mehr dadurch hervortritt, daß sie die Wellen durch Absorption schwächt, als daß sie deren Scheitelhöhe wesentlich ändert.

Die Geschwindigkeit eines elektromagnetischen Wellenzuges in einem ionisierten Medium weicht von der Lichtgeschwindigkeit im leeren Raum ab (93). Die Gruppengeschwindigkeit eines ganzen Wellenzuges wird kleiner, die Phasengeschwindigkeit  $v$  einer einzelnen Wellenlänge wird größer als die Lichtgeschwindigkeit  $c$  im leeren Raum.  $v$  bestimmt die Krümmung des Strahles; der Brechungsindex  $n$  ist gegeben durch

$$n^2 = v^2/c^2 = \varepsilon = 1 - 4\pi N \cdot \frac{e^2}{m\omega^2}.$$

( $\varepsilon$  Dielektrizitätskonstante;  $N$  Zahl der Ionen pro Kubikzentimeter,  $e$  [elektrostatisch],  $m$  ihre Ladung und Masse,  $\omega = 2\pi c/\lambda$  die Kreisfrequenz der Welle mit der Wellenlänge  $\lambda$  im nichtionisierten Raum.)

Das permanente Magnetfeld  $\mathfrak{F}$  der Erde beeinflusst die Bewegung der Ionen. Diese können, abgesehen von Zusammenstößen untereinander und mit den Gasmolekülen, um die magnetischen Kraftlinien Kreise oder Spiralen (Radius  $r$ ) beschreiben, mit der Winkelgeschwindigkeit  $\omega_0$ . Diese ergibt sich aus der Gleichheit von mechanischer Zentrifugalkraft  $m\omega_0^2 r$  und elektrischer Ablenkungskraft  $eF\omega_0 r/c$ , die vom Magnetfeld ausgeübt wird auf den Strom, den das kreisende Ion darstellt, zu

$$\omega_0 = eF/mc.$$

Mit  $F = 0,5$  Gauß und  $e = 4,8 \cdot 10^{-10}$  wird für Elektronen ( $m = 9 \cdot 10^{-28}$ )  $\omega_0 = 8,9 \cdot 10^6$ , für Wasserstoffionen ( $m = 1,66 \cdot 10^{-24}$ )  $\omega_0 = 4,8 \cdot 10^3$ . Die entsprechenden Wellenlängen mit derselben Kreisfrequenz ( $\omega = 2\pi c/\lambda$ ) sind 210 m und 390 km.

Genau wie in der Optik ist die Fortpflanzung in einem Magnetfeld abhängig von dem Winkel zwischen der Wellennormalen und der Feldrichtung; es tritt Doppelbrechung ein, und die Polarisationssebene linear polarisierter Wellen wird gedreht (KERR- und FARADAY-Effekt) (94). An Stelle der obigen Formel für  $n^2$  gelten andere, in denen  $\omega^2$  durch  $(\omega^2 - \omega_0^2)$  ersetzt ist. Besondere Abweichungen von der Fortpflanzung ohne äußeres Magnetfeld sind dann zu erwarten, wenn  $\omega$  nahe mit  $\omega_0$

zusammenfällt; im Wellenbereich der drahtlosen Telegraphie kann das erdmagnetische Feld also nur dann eine Rolle spielen, wenn freie Elektronen in der HEAVISIDE-Schicht vorhanden sind. Es müssen dann besondere Erscheinungen in der Nähe der Resonanzwellenlänge 210 m auftreten. Obwohl die deutlichen Polarisationserscheinungen beim Empfang kurzer Wellen (92), mit deren Hilfe auch der Fading-Effekt als Interferenzerscheinung verschiedener Wellenzüge gedeutet wird (91), durchaus noch nicht theoretisch geklärt sind, wird ihr Auftreten doch allgemein als Beweis für die Existenz freier Elektronen angesehen. Auch Laboratoriumsbeobachtungen machen es wahrscheinlich (3), daß freie Elektronen bei den niedrigen Gasdrucken, wie sie in den höchsten Schichten herrschen, lange lebensfähig sind, während sie sich in der dichten Luft am Boden schnell anlagern.

Über die Zahl  $N$  der Elektronen pro Kubikzentimeter gibt folgende Überschlagsrechnung (101) einen Anhalt: Kurze Wellen werden bestimmt bei Einfallswinkeln von  $\alpha = 60^\circ$  in die HEAVISIDE-Schicht schließlich parallel zur Erdoberfläche fortgepflanzt; selbst bei steilerem Einfall von  $\alpha = 20^\circ$  ist das beobachtet worden. Aus dem Brechungsgesetz  $n/n_0 = \sin \alpha / \sin 90^\circ$  ergibt sich  $n = \sin \alpha$ , weil  $n_0 = 1$  in der unteren Atmosphäre. Folglich, weil  $\omega^2 \gg \omega_0^2$  ( $\omega = 10^8$  für  $\lambda = 19$  m), nach der obigen Formel für  $n^2$

$$\cos^2 \alpha = 1 - n^2 = 4\pi N e^2 / m \omega^2.$$

Setzt man  $\alpha = 60^\circ$ ,  $\cos^2 \alpha = 1/2$ , so wird

$$N \frac{e^2}{m} = 4 \cdot 10^{15}, \text{ also } N = 1,5 \cdot 10^6$$

für Elektronen, oder  $N' = 2,8 \cdot 10^9 k$  für Ionen mit der  $k$ -fachen Masse des Wasserstoffatoms. — Im Vergleich dazu sind in den bodennahen Luftschichten Elektronen, geladene Atome oder Moleküle nur in verschwindender Zahl enthalten; die Zahl der für die Leitfähigkeit der Luft am Boden verantwortlichen Molekülkomplexe („kleine Ionen“ mit vielfachen der Wasserstoffmasse) ist von der Größenordnung 700 pro Kubikzentimeter. — Da die Zahl der Elektronen und der Ionen ungefähr gleich sein muß, geht aus dieser Rechnung hervor, daß die Leitfähigkeit vor allem durch die freien *Elektronen* bewirkt sein muß; denn  $10^6$  Ionen pro Kubikzentimeter würden viel zu kleine Werte für  $\cos^2 \alpha$  bedingen.

Je größer  $N$ , um so stärker ist die Brechung der Welle, um so näher der Sendestelle kommen die reflektierten oder zurückgebrochenen Wellen wieder zum Erdboden zurück; andererseits wird die Welle dann auch stärker durch Absorption geschwächt. Denn die Schwingungsenergie, die die Ionen aus dem Wellenfelde aufnehmen, wird hauptsächlich in Wärmeenergie verwandelt, wenn die Ionen mit den Gasmolekülen zusammenstoßen; die Wellenenergie wird also um so schneller absorbiert, je dichter das Gas und je mehr Ionen in ihm vorhanden sind. Der Absorptionsfaktor ist proportional

$$\frac{Ne^2 \omega^2}{m \tau}, \text{ wobei } \tau = l/V.$$

( $l$  mittlere freie Weglänge des Ions,  $V$  seine mittlere Geschwindigkeit infolge der ungeordneten Wärmebewegung, also  $\tau$  mittlere Zeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Zusammenstößen.) Die elektrische Leitfähigkeit ist nach der kinetischen Gastheorie (die allerdings für Elektronen nicht mehr gilt und dann zu kleine Werte für  $\sigma$  ergibt)

$$\sigma = Ne^2\tau/m \text{ (elektrostat.)}$$

Der Wert von  $Ne^2/m$  wurde vorhin zu  $4 \cdot 10^{15}$  abgeschätzt. Die mittlere freie Weglänge (am Boden  $10^{-5}$  cm) steigt von  $l = 2,2$  cm in 100 km Höhe auf 70 cm in 130 km Höhe (vgl. S. 136). Die Geschwindigkeit ist, nach der kinetischen Gastheorie, für Elektronen  $V = 1,2 \cdot 10^7$  cm/sec, also in 100 km  $\sigma = 8 \cdot 10^{-4}$  cm $^{-1}$  Ohm $^{-1}$ . Aus den Beobachtungen der täglichen erdmagnetischen Variationen folgt maximal  $\sigma = 10^{-3}$  cm $^{-2}$  Ohm $^{-1}$ ; in 130 km würden dazu schon  $N = 5 \cdot 10^4$  Elektronen pro Kubikzentimeter ausreichen. Man genügt also sowohl den erdmagnetischen wie den drahtlosen Beobachtungen, wenn man annimmt, daß in der höheren Atmosphäre etwa  $10^5$  bis  $10^6$  freie Elektronen pro Kubikzentimeter vorhanden sind.

Zusammenhänge zwischen drahtlosem Empfang und der erdmagnetischen Unruhe sind verschiedentlich nachgewiesen worden; bei starken magnetischen Störungen wurde z. B. der transatlantische Kurzwellenverkehr unterbrochen. Die erhöhte Ionisation durch solare Korpuskularstrahlung in gestörten Zeiten gibt eine Erklärungsmöglichkeit; vorläufig sind aber die Beobachtungen noch im allgemeinen zu spärlich. Der magnetische Störungszustand beeinflußt vor allem die allgemeinen Empfangsbedingungen (Empfangsintensität, Weg der Welle); in gestörten Zeiten wandeln sich die Nacht- in die Tagverhältnisse um. Der Hauptteil der eigentlichen atmosphärischen Störungen, die z. B. im Rundfunk hörbar werden, geht dagegen vermutlich von troposphärischen Vorgängen (z. B. Gewittern) aus.

Das langsame periodische An- und Abschwollen der Empfangsstärke (Fading-Effekt) erinnert an die magnetischen Elementarwellen (S. 144). Es handelt sich dabei weniger um Interferenz zwischen Bodenwelle und von oben einfallender Welle, sondern um Schwankungen der Intensität und Polarisation der Raumwelle. Bei der Abhängigkeit der Wellenfortpflanzung vom Magnetfeld ist es durchaus verständlich, daß schon so geringe Feldschwankungen von  $10^{-4}$  Gauß und darunter sich bemerkbar machen (91).

## X. Ionisation.

a) Allgemeines. Die Zahl  $n$  der Ionen pro Kubikzentimeter hängt mit der Zahl  $q$  (Ionisationsstärke) der Ionenpaare, die pro Sekunde und

Kubikzentimeter erzeugt werden, und mit der Zahl  $a \cdot n^2$  der gleichzeitig wieder vereinigten Ionenpaare ( $a$  Wiedervereinigungskonstante) zusammen durch ( $t = \text{Zeit}$ )

$$\frac{dn}{dt} = q - an^2.$$

Im stationären Zustand ist also  $q = an^2$ .

In der Nähe des Erdbodens wird die Luft vorwiegend durch die Strahlung radioaktiver Substanzen ionisiert, die sich in der Erdrinde, in Meerwasser und in der Luft befinden. In der Stratosphäre ist diese Erdstrahlung abgelenkt; dort kommen andere Ionisatoren in Frage, die einzeln betrachtet werden sollen.

**b) Solare Ultraviolettstrahlung.** A. SCHUSTER hat zuerst die starke Abhängigkeit der Leitfähigkeit der höheren Atmosphärenschichten vom Sonnenstande dahin gedeutet, daß als Ionisator vor allem Strahlung von der Sonne in Betracht käme, und zwar die ultraviolette. SWANN (105) behauptete dagegen, daß deren Energie bei weitem nicht ausreichen würde, ja sogar die gesamte Sonnenenergie, die der Erde zugestrahlt wird, nicht die Ionisation aufrechterhalten könnte, die zum Bestehen der hohen Leitfähigkeit erforderlich ist. S. CHAPMAN (101) zeigte aber, daß SWANN zu diesem Ergebnis nur dadurch gekommen war, daß er den Wiedervereinigungskoeffizienten  $a$  zu hoch (gleich dem Bodenwert  $10^{-6}$ ) und die Ionenbeweglichkeit zu niedrig ansetzte. Wenn die Sonne wie ein schwarzer Körper von  $6000^\circ$  strahlt, so werden in dem Bereich unterhalb  $1350 \text{ \AA}$ , der einer Voltgeschwindigkeit von Elektronen über 9 Volt entspricht und für die Ionisation vor allem in Frage kommt, nur  $1,61 \cdot 10^{-5}$  der gesamten Sonnenenergie ( $1,93 \text{ cal/qcm min}$ ), also  $22 \text{ erg/qcm sec}$  an der Erdoberfläche zur Verfügung stehen. 9 Voltelektronen entsprechen einer Ionisationsenergie für ein Paar Ionen von  $4,77 \cdot 10^{-10} \cdot 9/300 = 1,4 \cdot 10^{-11} \text{ erg}$ . In einer vertikalen Luftsäule von  $1 \text{ qcm}$  Querschnitt können also durch die kurzwellige Sonnenstrahlung rund  $1,6 \cdot 10^{12}$  Ionenpaare pro Sekunde erzeugt werden.

Um zu beurteilen, ob diese Ionisationsstärke ausreicht, muß man einen Anhalt für die Größe des Wiedervereinigungskoeffizienten  $a$  bekommen, der in der Höhe wegen des Auftretens freier Elektronen sicherlich kleiner sein muß als am Boden. Dazu betrachtet CHAPMAN das nächtliche Abklingen der Ionenzahl  $n$ . In der Nacht ist, im Vergleich zum Tage,  $q = 0$ ; die Lösung von  $dn/dt = -an^2$  ergibt  $n = n_0/(1 + n_0at)$ . Bei Sonnenuntergang sei  $t = 0$ ; nach etwa 3 Stunden ( $t = 10^4 \text{ sec}$ ) ist nach den drahtlosen Beobachtungen noch rund  $n = 10^5$  (S. 146). Da  $n_0 > n$ , können wir für  $t = 10^4$  näherungsweise  $1 \ll n_0at$  annehmen, also  $n = 1/at$ , woraus  $a = 1/nt = 10^{-9}$  folgt. Im stationären Zustand, der um Mittag erreicht wird, ist  $q = an^2$ , mit  $n = 10^6$  also  $q = 10^3$ . In einer vertikalen Säule von  $1 \text{ qcm}$  Querschnitt und  $300 \text{ km}$  Höhe würden also  $3 \cdot 10^{10}$  Ionenpaare pro Sekunde erzeugt werden, wozu die vor-

hin abgeleitete Ionisationsstärke der Ultraviolettstrahlung ( $1,6 \cdot 10^{12}$ ) völlig genügt.

**c) Anwendung der Sahaschen Theorie.** Der Fortschritt der Astrophysik in den letzten Jahren beruht im wesentlichen auf der Übertragung thermodynamischer Gesetze auf die Theorie der Ionisation von Gasen (über diese SAHASche Theorie vgl. [102, 103]). A. PANNEKOEK (104) hat diese, von MILNE, FOWLER und WOLTJER ausgebaute Theorie auf die Ionisation der Erdatmosphäre unter der Wirkung der Sonnenstrahlen angewandt.  $h\nu_0$  ( $h$  PLANCKSches Wirkungsquantum,  $\nu_0$  Frequenz der anregenden Strahlung) sei die Ionisationsenergie, die zur Abspaltung eines Elektrons nötig ist; wird die Energie  $h\nu$  ( $\nu > \nu_0$ ) absorbiert, so wird der Teil  $h\nu_0$  zur Ionisation verbraucht und der Rest in Translationsenergie verwandelt. So entsteht ein kontinuierliches Absorptionsband, das sich von  $\nu_0$  nach kurzen Wellen bis zu  $\nu = \infty$  erstreckt. Der kompensierende Prozeß ist die Wiedervereinigung eines Ions mit einem Elektron.

Aus den bekannten Anregungsspannungen (Stickstoff 16,9, Wasserstoff 16,1, Sauerstoff 16,1 Volt) berechnet sich die langwellige Grenze des Absorptionsspektrums zu 730 ÅE für Stickstoff, 766 ÅE für Sauerstoff und Wasserstoff. PANNEKOEK betrachtet reine  $N_2$ -, reine  $O_2$ - und reine  $H_2$ -Atmosphären, für die er die Druckabnahme mit der Höhe bei der Temperatur  $-55^\circ$  C berechnet. Die einfallende Sonnenstrahlung hat bekannte Intensität und effektive Temperatur. Der wirksame kurzwellige Teil wird auf dem Wege durch die Atmosphäre sehr stark absorbiert; für diese atomare Absorption ergeben sich Werte bis  $\alpha = 10^4$  (über  $\alpha$  vgl. S. 125]. Unter der Wirkung dieser Strahlen werden  $n$  Elektronen pro Kubikzentimeter erzeugt;  $n$  ist unter den gemachten Annahmen lediglich eine Funktion des Druckes, also der Höhe.  $n$  erreicht ein Maximum in einer bestimmten Höhe, wie aus folgender Tabelle zu ersehen ist ( $p$  in Atmosphären,  $h$  in Kilometern; dekadische Logarithmen von  $p$  und  $n$ ). Dabei sind die Höhenzahlen der Originalarbeit für Wasserstoff umgerechnet auf einen Partialdruck des Wasserstoffs am Boden von  $10^{-8}$  Atm (entsprechend [1]).

	$\log p$	- 8	- 9	- 10	- 11	- 12	- 13	- 14
Stickstoff	$\log n$	- 5,5	+ 4,8	+ 5,4	+ 5,0	+ 4,5	+ 4,0	+ 3,5
	$h$ (km)	121	136	151	167	182	197	212
Sauerstoff	$\log n$	- 10	+ 4,7	+ 5,7	+ 5,3	+ 4,8	+ 4,3	+ 3,8
	$h$ (km)	104	117	131	144	157	170	184
Wasserstoff	$\log n$	+ 3,1	+ 6,0	+ 5,8	+ 5,3	+ 4,8	+ 4,3	
	$h$ (km)	0	204	415	626	837	1048	

Tabelle und Abb. 10 zeigen, daß die Zahl  $n$  der Elektronen von oben nach unten zunächst regelmäßig anwächst, entsprechend der zunehmenden Zahl der Atome pro Kubikzentimeter.  $n$  erreicht ein Maximum von



$10^5$  bis  $10^6$  und fällt dann nach unten zu sehr rasch auf 0, wegen der stark zunehmenden Absorption. Für Stickstoff liegt das Maximum bei 146 km, die untere Grenze der ionisierten Schicht bei 130 km; für Sauerstoff sind die entsprechenden Zahlen 130 und 114 km. Für Wasserstoff liegt die maximale Ionisation viel höher, wenn auch nicht so hoch wie PANNEKOEK berechnet hat, der mit sehr viel größerem Wasserstoffgehalt rechnet. Trotzdem bleibt seine Schlußfolgerung bestehen, daß die Anwesenheit einer Wasserstoffatmosphäre nicht vereinbar mit einer Lage der HEAVISIDE-Schicht bei 100 bis 200 km ist, weil der Wasserstoff in den darüberliegenden Schichten bereits die Strahlung unterhalb  $766 \text{ \AA E}$

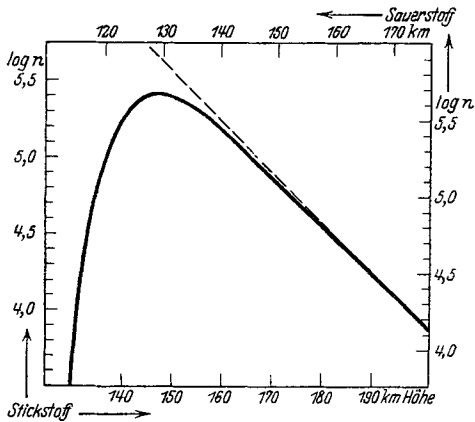


Abb. 10. Ionisation der Atmosphäre durch die Sonnenstrahlung. Zahl  $n$  der Elektronen pro Kubikzentimeter für Sauerstoff und Stickstoff. (Nach A. PANNEKOEK.)

absorbieren würde, die zur Ionisation des Sauerstoffs und Stickstoffs erforderlich ist.

Aus den Beobachtungen der drahtlosen Telegraphie hat man mitunter auf eine zeitweise niedrigere Lage der HEAVISIDE-Schicht, unter 100 km, geschlossen. PANNEKOEKS Rechnungen zeigen, daß unter 100 km keine Elektronen vorkommen können, die durch photoelektrische Wirkung in Sauerstoff und Stickstoff erzeugt sind. Freilich sind die atomaren Absorptions-

koeffizienten unsicher; aber selbst eine Erniedrigung auf  $1/100$  des angesetzten Betrages würde die untere Grenze der ionisierten Schicht um nur 30 km abwärts verlegen. Der andere Ausweg, daß die Temperatur niedriger als  $-55^\circ$  wäre, und deshalb die Atmosphäre stärker zusammengezogen wäre, kommt angesichts der Schallausbreitung nicht in Frage.

Wenn jedoch die Ansicht CHAPMANS zutrifft, daß das Ozon mit der Ionisation zusammenhänge, so wäre die Möglichkeit der Ionisation unter 100 km gegeben, weil das Ozon wesentlich längerwelliges Licht ( $2500 \text{ \AA E}$ ) absorbiert als die oben betrachteten drei Gase. Quantitative Angaben lassen sich jedoch vorläufig nicht machen.

d) **Solare  $\gamma$ -Strahlung.** Beim rechtwinkligen Durchsetzen einer materiellen Schicht der Dicke  $dl$  und der Massendichte  $\rho$  wird  $\gamma$ -Strahlung der Intensität  $I$  geschwächt um  $dI = -kI\rho dl$ .  $k$ , der Massenabsorptionskoeffizient, ist für die Strahlenart charakteristisch. CHAPMAN und MILNE ( $I$ ) nehmen an, daß die Ionisationsstärke proportional zur absorbierten Energie ist, und finden, daß die Höhe  $h_m$  der Schicht maxi-

maler Ionisation durch die dort herrschende Luftdichte  $\rho(h_m)$  bestimmt ist, und zwar ist  $\rho(h_m)$  proportional  $1/k$ . Folglich hängt auch  $h_m$  nur von  $k$  ab. Für die sehr harte  $\gamma$ -Strahlung des *RaC* mit  $k = 0,0424$  ergibt sich  $\rho(h_m) = 3,4 \cdot 10^{-5}$ , also  $h_m = 26$  km. Am Boden ist die Ionisation unmerklich, schwächer als  $10^{-19}$  des Maximalwertes. Oberhalb  $h_m$  nimmt die Ionisationsstärke langsamer ab als nach unten (ganz ähnlich wie in Abb. 10); von etwa 18 bis 60 km Höhe ist die Ionisation über 1 vH des Maximalwertes. Für gewöhnliche Röntgenstrahlen ( $k = 4$ ) wäre  $h_m$  etwa 60 km. Diese Zahlen gelten für senkrechten Einfall der Strahlen; bei schrägem Eintritt ist  $h_m$  größer, für  $\gamma$ -Strahlen mit  $k = 0,0424$  bei streifendem Eintritt (Einfallswinkel  $90^\circ$ ) etwa 45 km.

**e) Durchdringende Höhenstrahlung.** Die Höhenstrahlung ist etwa zehnmal härter als die härteste bekannte  $\gamma$ -Strahlung radioaktiver Elemente. Die Ionisationsstärke ist im Meeresniveau etwa  $q = 2$ , in 9 km Höhe  $q = 80$ . Der Massenabsorptionskoeffizient ist etwa  $k = 0,003$ , die Höhe maximaler Ionisation also etwa  $h_m = 15$  km. H. BENNDORF (90) hat die Ionisierung durch die Höhenstrahlung eingehend untersucht; er ist der Ansicht, daß sie die nächtliche Leitfähigkeit erklären könnte. Da er den Wiedervereinigungskoeffizienten  $\alpha$  proportional  $1/\rho$  ( $\rho$  Luftdichte) ansetzt, so kommt er auf  $\alpha = 10^{-12}$  für 100 km Höhe. Dazu ist zu bemerken, daß dann nach den Überlegungen von S. CHAPMAN (S. 148) dort gar kein nächtliches Abklingen der Leitfähigkeit zu erwarten sein würde. Mit so kleinem  $\alpha$  würde also überhaupt kein nächtlicher Ionisator, also auch nicht die Höhenstrahlung erforderlich sein; die nächtliche Leitfähigkeit wäre zum Hauptteil nur eine Nachwirkung der Ionisation am Tage, was wahrscheinlich ist. — Über die vermutete sternzeitliche Periode vgl. S. 144.

**f) Solare Korpuskularstrahlung.** Obwohl die Absorption von  $\beta$ -Strahlen nicht dem gewöhnlichen Exponentialgesetz folgt, kann man für Überschlagsrechnungen  $k = 3,3$  (I) ansetzen und findet (wie in Abschnitt d)  $h_m = 62$  km, und zwischen 48 und 100 km über 1 vH der Maximalstärke.  $\alpha$ -Strahlen radioaktiver Substanzen, die in Luft von  $15^\circ$  C Reichweiten zwischen 6,9 und 2,5 cm haben, würden in die Atmosphäre von außen bis 95 bis 104 km eindringen, wenn man die Temperatur oberhalb 35 km zu  $300^\circ$  abs. annimmt. In den früheren Rechnungen ( $219^\circ$  abs.) ergaben sich natürlich geringere Höhen (80 bis 85 km); die neuen Zahlen passen besser zu den Beobachtungen über die untere Grenze des Polarlichtes.

H. PETERSEN (96a) hat die Hypothese erwähnt, daß die kinetische Energie der solaren Korpuskularstrahlung schließlich als Wärmeenergie in der Erdatmosphäre verbliebe. Ohne daß man über die Natur der Strahlung und über die Energieumwandlung selbst genaueres aussagen kann, lassen energetische Betrachtungen die Möglichkeit einer Erwärmung offen. Die durchschnittlich pro Sekunde zugeführte Energie

beträgt bei einem erdmagnetischen Sturm mindestens  $10^9$  PS; da die gesamte Wärme, die die Erde von der Sonne erhält,  $2,4 \cdot 10^{14}$  PS beträgt, so ist die Energie der Korpuskularstrahlung in magnetisch gestörten Zeiten ebenso groß wie die der solaren Ultraviolettstrahlung (S. 148). Vermutlich beschränkt sich die Erwärmung aber auf die Nordlichthöhen (über 100 km), weil die Ionen nicht bis 40 km Höhe durchdringen werden, wo die Schallausbreitung schon höhere Temperaturen wahrscheinlich macht.

Die Stromwärme der tagesperiodischen Stromwirbel (S. 138) gibt weniger als  $10^4$  PS, erhöht also die Temperatur nur um verschwindende Bruchteile eines Grades (84).

**g) Zusammenfassendes über die Leitfähigkeit.** Trotz der Unsicherheit unserer Kenntnisse über viele Vorgänge läßt sich folgendes Bild von den Ursachen der Leitfähigkeit der höchsten Atmosphäre entwerfen: Die starke Leitfähigkeit ist weniger durch besonders hohe Zahl der erzeugten und der im Mittel vorhandenen Ionen, als vielmehr durch deren große Beweglichkeit (Elektronen) zu erklären. Als Ionisator ist an magnetisch ruhigen Tagen vor allem kurzweilige Sonnenstrahlung anzunehmen. Mit der Ionisation hängt vermutlich die Bildung und der Zerfall von Ozon zusammen. Rechnet man die Zahl der Ionen pro Kubikzentimeter zu  $10^6$ , so würden in einer Schicht von 300 km Höhe insgesamt  $3 \cdot 10^{13}$  Ionen über dem Quadratmeter Oberfläche vorhanden sein. Da die entsprechende Zahl der  $O_3$ -Moleküle  $10^{19}$  ist, so brauchen nur je 3 unter  $10^6$  Ozonmolekülen ionisiert zu sein. Tagsüber wird die leitende Schicht weiter hinabreichen als nachts, weil nach dem Untergang der Sonne die ionisierende Wirkung aufhört und die Ionen sich in den unteren, dichteren Schichten schneller neutralisieren werden als oben. Der nächtliche Zerfall der Ozonmoleküle könnte die Anregungsbedingungen für die Aussendung der grünen Nordlichtlinie liefern, die in jeder Nacht und in allen Breiten sichtbar ist. Bei der langen Lebensdauer der Ionen in über 80 km Höhe ist es wohl nicht nötig, nach einer besonderen nächtlichen Ionisationsquelle zu suchen, wenn auch die Höhenstrahlung oder auch eine allgemeine weichere, kosmische  $\gamma$ -Strahlung gleichzeitig wirken mögen. Die oben (S. 142) erwähnte starke Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Sonnenfleckenanzahl, auch für ruhige Tage, ist insofern bemerkenswert, als eine entsprechend große Intensitätsschwankung der Ultraviolettstrahlung nicht zu den geringen Änderungen im übrigen Sonnenspektrum stimmen würde; man kann diesem Einwand durch die Hypothese ausweichen, daß die Sonnenoberfläche bei starker Fleckentätigkeit eine zusätzliche  $\gamma$ -Strahlung aussendet, die natürlich nicht bis zum Boden durchdringt.

In magnetisch gestörten Zeiten überlagert sich der Effekt einer solaren Korpuskularstrahlung, die durch das erdmagnetische Feld vorwiegend in der Nähe der Pole eingesogen wird. An der Existenz dieser

Strahlen ist nicht zu zweifeln, ebenfalls nicht an der starken Erhöhung der Leitfähigkeit, die sie zeitweilig bewirkt. Dagegen ist noch nicht klar, auf welche Weise diese Strahlung von der Sonne zur Erde transportiert wird, und welches die Natur der Teilchen ist, ob  $\alpha$ -,  $\beta$ -Strahlen oder teilweise (nicht ganz!) neutralisierte Teilchenwolken. In den obigen Rechnungen über die Durchdringungsfähigkeit der verschiedenen Strahlen ist ein erster Anhalt für Vermutungen gegeben.

Eine *Zusammenfassung der Hauptergebnisse* an dieser Stelle erübrigt sich durch den Hinweis auf einen bereits veröffentlichten kurzen Bericht des Verfassers (5).

### Literaturverzeichnis.

#### Allgemeines.

1. CHAPMAN, S. and MILNE, E. A.: The composition, ionisation and viscosity of the atmosphere at great heights. Quart. J. roy. meteorol. Soc. Lond. 46, 357 (1920).
2. DOBSON, G. M. B.: The uppermost regions of the earth's atmosphere. (Halley-Lecture.) Oxford 1926. 22 S.
3. Discussion on the electrical state of the upper atmosphere. Proc. roy. Soc. Lond. (A) 111, 1 (1926).
4. A discussion on ionisation in the atmosphere and its influence on the propagation of wireless signals. Proc. phys. Soc. Lond. 37, D 1 (1925).
5. BARTELS, J.: Die höchsten Atmosphärenschichten. Naturwiss. 16, 301 (1928).

#### 1. Aerologie.

6. BEMMELEN, W. VAN: Verhandel. Kon. Magn. en Metereol. Observat. Batavia. Nr. 4 (1916). Naturwiss. 12, 441 (1924).
7. RICHARDSON, L. F.: How to observe the wind by shooting spheres upward. Meteorol. Office, Professional Notes Nr. 34. London 1924.
8. STEWART, C. D.: Measurement of upper wind velocities by observations of artificial clouds. Meteorol. Office, Professional Notes Nr. 38. London 1924.
9. WIGAND, A.: Geschoßmeteorograph D.R.P. 410705 (1926).
- 9a. KÖLZER, J.: Wetter 38, 153 (1921); Z. Feinmech. u. Präzis. 1928, Nr. 6.

#### 2. Zerstreung.

- 10a. JEANS, J. H.: Bull. Mount Weather Observatory 2, Part 6, 347. Washington 1910.
- 10b. — Dynamische Theorie der Gase. Übers. von R. FÜRTH. Braunschweig 1926.
11. SMOLUCHOWSKI, M. VON: Über die Atmosphäre der Erde und der Planeten. Physik. Z. 2, 307 (1900/01). — Die ausführliche (polnische) Originalabhandlung ist abgedruckt in Oeuvres (Pisma) 1, 217. Krakow 1924.
12. STONEY, J.: Of atmospheres of planets and satellites. Trans. roy. Dublin Soc. 6, 305 (1897).

## 3. Optische Erscheinungen.

- 12a. DORNO, C.: Beobachtungen der Dämmerung und von Ringerscheinungen um die Sonne 1911 bis 1917. Abh. preuß. meteorol. Inst. 5, Nr. 5. Berlin 1917.
13. GRUNERT, P. und KLEINERT, H.: Die Dämmerungerscheinungen (Probleme der kosmischen Physik 10). Hamburg: H. Grand 1927.
14. JESSE, O.: Die Höhe der Dunstschicht, durch welche die merkwürdigen Dämmerungerscheinungen der letzten Monate hervorgerufen worden sind. Meteorol. Z. 1, 127 (1884) u. folg. Jahre, zuletzt 8, 306 (1891).
15. KAHLKE, S.: Ann. Hydrogr. 49, 294 (1921).
16. LINDEMANN, F. A.: Nature (Lond.) 118, 195 (1926).
17. MALZEV, V.: Luminous nightclouds. Nature (Lond.) 118, 14 (1926).
18. QUERVAIN, A. DE: Ultracirren. Meteorol. Z. 34, 132 (1917); BOLL, K.: Ebenda 35, 316 (1918).
19. RADAKOVIĆ, M.: Metereol. Z. 43, 441 (1926); 44, 326 (1927).
20. SCHMID, FR.: Das Zodiakallicht. (Probleme der kosmischen Physik 11). Hamburg: H. Grand 1927.
21. STØRMEER, C.: Photogrammetrische Bestimmung der Höhe von irisierenden Wolken (Perlmutterwolken) am 30. Dez. 1926. Geofysiske Publ. Oslo 5, Nr. 2 (1927).
22. WEGENER, A.: Die Temperatur der obersten Atmosphärenschichten. Meteorol. Z. 42, 402 (1925). Diskussion mit F. A. LINDEMANN und G. M. DOBSON. Ebenda 43, 102 (1926).
23. — Beobachtungen der Dämmerungsbögen und des Zodiakallichtes in Grönland. Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturwiss. Kl., Abt. IIa, 135, 323 (1926).
24. — Anfangs- und Endhöhen großer Meteore. Meteorol. Z. 44, 281 (1927).

## 4. Polarlicht.

25. BABCOCK, HAROLD D.: A study of the green aurora line by the interferometer method. Astrophys. J. 57, 209 (1923).
26. CARIO, G.: Die Wellenlänge der grünen Nordlichtlinie. Z. Physik 42, 15 (1927).
27. DUFAY, J.: Intensité de la raie verte des aurores polaires dans le spectre du ciel nocturne. C. r. Acad. Sci. 185, 142 (1927).
28. GROTRIAN, W.: Zur Frage nach dem Ursprung der grünen Nordlichtlinie. Naturwiss. 15, 869 (1927).
29. — Über den Ursprung der Nebellinien. Ebenda 16, 177, 193 (1928).
30. HOPFIELD, J. J.: Physic. Rev. (2), 29, 923 (1927).
31. MAC LENNAN, J. C. and SHRUM: Proc. roy. Soc. Lond. (A) 106, 138 (1924); (A) 108, 501 (1925).
32. MAC LENNAN, J. C., MAC LEOD, J. H. and MAC QUARRIE, W. C.: An investigation into the nature and occurrence of the auroral green line  $\lambda$  5577 Å. Proc. roy. Soc. Lond. (A) 114, 1 (1927); Nature (Lond.) 118, 441 (1926).
33. MAC LENNAN, J. C. and MAC LEOD, J. H.: Proc. roy. Soc. Lond. (A) 115, 515 (1927).
34. MAC LENNAN, J. C., RUEDY, RICHARD and MAC LEOD, J. H.: On the origin of the auroral green line in the oxygen spectrum. Trans. roy. Soc. Canada (Sect. III), (3), 21, 27 (1927).
35. PASCHEN, F.: Sitzungsber. preuß. Akad. Wiss., Physik.-math. Kl. 1927, 207.

36. PELZER, H.: Zur Frage des Vorhandenseins von festem Stickstoff in der Erdatmosphäre. *Ann. Physik* (4), 83, 362 (1927).
37. RAYLEIGH, LORD: The aurora line in the spectrum of the night-sky. *Proc. roy. Soc. Lond. (A)* 100, 367 (1922).
38. — On visual observations of the aurora line in the spectrum of the sky at night. *Gerlands Beitr. z. Geophysik* 19, 292 (1928).
39. — The light of the night-sky: its intensity variations when analyzed by colour filter. *Proc. roy. Soc. Lond. (A)* 106, 117 (1924); 109, 428 (1925); 119, 11 (1928).
40. SOMMER, L. A.: Über den Ursprung der grünen Nordlichtlinie. *Naturwiss.* 16, 219 (1928).
41. STÖRMER, C.: On an aurora curtain of violet-gray colour situated at a high altitude photographed on September 8th, 1926. *Gerlands Beitr. z. Geophysik* 17, 254 (1927).
42. — Résultats des mesures photogrammétriques des aurores boréales observées dans la Norvège méridionale de 1911 à 1922. *Geofysiske Publ. Oslo* 4, Nr. 7 (1926).
43. — Action remarquable de la lumière du soleil sur la hauteur des aurores boréales. *C. r. Acad. Sci.* 185, 262 (1927).
44. — *Nature* 120, 329 (1927).
45. VEGARD, L. and KROGNESS, O.: The position in space of the aurora polaris. *Geofysiske Publ. Oslo* 1, Nr. 1 (1920).
46. VEGARD, L.: Das Nordlicht und die höheren Atmosphärenschichten. *Naturwiss.* 13, 541 (1925).
47. — Neuere Ergebnisse über das Leuchten verfestigter Gase und ihre Beziehungen zum Nordlicht. *Ebenda* 15, 438 (1927).
48. WIECHERT, E.: Polarlichtbeobachtungen in Göttingen. *Physik. Z.* 3, 365 (1901/02).
49. WIEN, W.: *Physik. Z.* 24, 415 (1923).

## 5. Ozon.

50. CABANNES, J. et DUFAY, J.: Transparence de l'atmosphère dans le spectre visible. Diffusion moléculaire. Absorption par l'ozone. *J. Physique* (6), 7, 257 (1926).
51. — Mesure de l'altitude et de l'épaisseur de la couche d'ozone dans l'atmosphère. *Ebenda* (6), 8, 125 (1927); *C. r. Acad. Sci.* 181, 302 (1925).
52. — — Les variations de la quantité d'ozone contenue dans l'atmosphère. *Ebenda* (6), 8, 353 (1927).
53. CHREE, C.: Atmospheric Ozone and terrestrial magnetism. *Proc. roy. Soc. Lond. (A)* 110, 693 (1926).
54. COLANGE, G.: Étude de l'absorption par l'ozone dans le spectre visible. *J. Physique* (6), 8, 254 (1927).
55. DOBSON, G. M. B. and HARRISON, D. N.: *Proc. roy. Soc. Lond. (A)* 110, 660 (1926).
56. DOBSON, G. M. B. and LAWRENCE, J.: *Ebenda* 114, 521 (1927).
57. DORNO, C.: *Abh. preuß. meteorol. Inst. Berlin* 6, 283 (1919); HANN-SÜRING: *Lehrb. d. Meteorol.* 4. Aufl., 6. Leipzig 1926.
58. — und GÖTZ, F. W. P.: Ozonmessungen auf spektrographischem Wege. *Meteorol. Z.* 44, 385, 389, 462 (1927).
59. DUTHEIL, J. und M.: L'absorption de la lumière par l'ozone entre 3050 et 3400 Å (région des bandes de HUGGINS). *J. Physique* (6), 7, 414 (1926).
60. FABRY, CH.: The absorption of radiation in the upper atmosphere. *Proc. phys. Soc. Lond.* 39, 1 (1927).

61. FABRY, CH. et BUISSON, M.: L'absorption de l'ultra-violet par l'ozone et la limite du spectre solaire. *J. Physique* (5), 3, 196 (1913).
62. — — Ebenda (6), 2, 197, 297 (1921).
63. FOWLER and STRUTT: *Proc. roy. Soc. Lond. (A)* 93, 577 (1917).
64. GÖTZ, F. W. PAUL: Der Jahresgang des Ozongehaltes der hohen Atmosphäre. *Beitr. z. Phys. d. freien Atm.* 13, 15 (1926).
65. — Das Strahlungsklima von Arosa. Abschnitt IV. Berlin: J. Springer 1926.
66. — Ozon und Klima. *Wetter* 44, 241 (1927).
67. — Zum Ozonmangel der tieferen Atmosphärenschichten. (Wird erscheinen im Second Report, Committee on Solar and Terrestrial Relationships, Internat. Research Council.)
68. — *Verh. schweizer. naturforsch. Ges. Basel* 1927, Teil II, 116.
69. HARTLEY: *J. chem. Soc. Lond.* 39, 111 (1881).
70. HOELPER, O.: Über die Intensitätsverteilung im ultravioletten Sonnenspektrum. *Z. Geophys.* 3, 184 (1927).
71. — und DOBSON, G. M. B.: (Diskussion.) Ebenda 3, 307, 309 (1927).
72. LAMBERT, P., DÉJARDIN, G. et CHALONGE, D.: Sur l'extrémité ultraviolette du spectre solaire et la couche d'ozone de la haute atmosphère. *C. r. Acad. Sci.* 183, 800 (1926); *Bull. Observ. Lyon* 9, 45 (1927).
- 72a. MARIS, H. B.: *Nature (Lond.)* 120, 839 (1927).
73. PETTIT, EDISON: Ultra-violet Solar Radiation. *Proc. nat. Acad. Sci. U. S. A.* 13, 380 (1927).
74. STRUTT, R. J.: Ultraviolet transparency of the lower atmosphere, and its relative poverty in ozone. *Proc. roy. Soc. Lond. (A)* 94, 260 (1918).

#### 6. Schall.

75. ANGENHEISTER, G.: Das Problem der Schallausbreitung. *Meteorol. Z.* 43, 467 (1926).
76. GUTENBERG, B.: Über die Ausbreitung des Schalls in der Atmosphäre. *Naturwiss.* 14, 338 (1926).
77. WEGENER, A.: Die äußere Hörbarkeitszone. (Mit ausführlichen Literaturangaben.) *Z. Geophys.* 1, 297 (1924/5).
78. WIECHERT, E.: Über die Schallausbreitung in der Atmosphäre. *Meteorol. Z.* 43, 81 (1926); *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl.* 1926, 93, 201.

#### 7. Zusammensetzung.

79. WIGAND, A.: Die Änderung der Zusammensetzung der Luft mit der Höhe. *Meteorol. Z.* 33, 433 (1916).

#### 8. Erdmagnetismus.

80. ABSALOM, H. W. L.: *Proc. roy. Soc. Edinburgh* 45, 297; *Terrestr. Magnetism* 32, 1 (1927).
81. ANGENHEISTER, G.: In GEIGER-SCHEEL, *Handb. d. Physik* 15, 314. Berlin: J. Springer 1927.
82. BARTELS, J.: In „*Handb. d. Experimentalphysik*“, herausg. von WIEN-HARMS, 25, 624. Leipzig 1928.
83. — Gezeitenschwingungen der Atmosphäre. *Naturwiss.* 15, 860 (1927); *Z. Geophys.* 4, 1 (1928). *Handb. d. Experimentalphysik*, herausg. von WIEN-HARMS, 25, 163. Leipzig 1928.
84. CHAPMAN, S.: The solar and lunar diurnal variations of terrestrial magnetism. *Phil. Trans. roy. Soc. Lond. (A)* 218, 1 (1919); 225, 49, (1925). — *J. Lond. math. Soc.* 2, 131 (1927).

85. PÖDDER, A.: Mikromagnetische Oszillationen in Irkutsk. Gerlands Beitr. z. Geophysik 17, 232 (1927).  
 86. SCHMIDT, AD.: Enthalten die Variationen des Erdmagnetismus einen Bestandteil, der in Beziehung zur Sternzeit steht? Ber. üb. d. Tätigkeit d. preuß. meteorol. Inst. i. J. 1927, Anhang S. 89. Berlin 1928.

#### 9. Elektrische Wellen.

87. APPLETON, E. V. and BARNETT, M. A. F.: Proc. roy. Soc. Lond. (A) 109, 621. (1925).  
 88. APPLETON, E. V.: Nature (Lond.) 118, 514 (1926); 120, 330 (1927).  
 89. — and RATCLIFFE, J. A.: Proc. roy. Soc. Lond. (A) 115, 291, 305 (1927).  
 90. BENNDORF, H.: Über den durch die HESSsche Höhenstrahlung bedingten Ionisations- und Leitfähigkeitszustand der höheren Luftschichten. Phys. Z. 27, 686 (1926).  
 91. BREIT, G.: A suggestion of a connection between radio fading and small fluctuations in the earth's magnetic field. Proc. Inst. Radio Engin. 15, 709 (1927).  
 92. HOLLINGWORTH, J.: Nature (Lond.) 121, 171 (1928).  
 93. HOWE, G. W. O.: Phasen- und Gruppengeschwindigkeiten in einem ionisierten Medium. Jb. drahtl. Telegr. 30, 42 (1927).  
 94. LASSEN, H.: Elektr. Nachrichtentechnik 4, 324 (1927).  
 95. MEISSNER, A.: Directional radiation with horizontal antennas. Proc. Inst. Radio Engin. 15, 928 (1927).  
 96. PEDERSEN, P. O.: The propagation of radio waves along the surface of the earth and in the atmosphere. Danmarks Naturvidenskabelige Samfund. A. Nr. 15. Copenhagen 1927.  
 96a. PETERSEN, H.: Phys. Z. 28, 510 (1927); Diskussion mit W. ANDERSON: Phys. Z. 29, 232, 492. (1928).  
 97. SACKLOWSKI, A.: Die Ausbreitung der elektromagnetischen Wellen. Elektr. Nachrichtentechnik 4, 31 (1927). (Mit vollständigem Literaturverzeichnis.)  
 97a. — Die Ausbreitung der elektromagnetischen Wellen. Berlin, Weidmannsche Buchhandlung (1928).  
 98. SMITH-ROSE, R. L. and BARFIELD, R. H.: Measurements on wireless waves received from the upper atmosphere. Proc. roy. Soc. Lond. (A) 110, 580 (1926); 116, 682 (1927).  
 99. SOMMERFELD, A.: Drahtlose Telegraphie. In: FRANK-MISES, Die Differential- und Integral-Gleichungen der Mechanik und Physik 2. Braunschweig 1927.  
 100. WAGNER, K. W.: Naturwiss. 16, 104 (1928).

#### 10. Ionisation.

101. CHAPMAN, S.: Ionisation in the upper atmosphere. Quart. J. roy. meteorol. Soc. Lond. 52, 225 (1926).  
 102. EMDEN, R.: Thermodynamik der Himmelskörper. Enzyklop. math. Wiss. VI, 2, 24, S. 515 ff. Leipzig 1926.  
 103. FREUNDLICH, E.: In: GEIGER-SCHEEL, Handb. d. Phys. 11, 203. Berlin: Jul. Springer 1926.  
 104. PANNEKOEK, A.: Ionisation equilibrium in stellar atmospheres and in the earth's atmosphere. Proc. kon. Akad. Wetenschappen Amsterdam 29, 1165 (1926).  
 105. SWANN, W. F. G.: Terrestr. Magnetism 21, 1 (1916).



# Die Lichtquantenhypothese.

## Entwicklung und gegenwärtiger Stand.

Von P. JORDAN, Hamburg.

### Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung . . . . .	158
<b>I. Ältere Entwicklung der Lichtquantenhypothese.</b>	
1. EINSTEINS Abhandlungen 1905 bis 1909 . . . . .	160
2. DEBYES Ableitung des PLANCKSchen Gesetzes . . . . .	164
3. EINSTEINS Untersuchung 1916/17 . . . . .	166
4. Ausbau der Lichtquantentheorie . . . . .	167
<b>II. Lichtquanten und Wellentheorie.</b>	
5. Die Krise der Lichttheorie. . . . .	168
6. Die Theorie von BOHR-KRAMERS-SLATER . . . . .	170
<b>III. Materiewellen.</b>	
7. BOSE-EINSTEINSche Statistik . . . . .	175
8. DE BROGLIESche Wellen . . . . .	177
9. DE BROGLIESche Wellen und EINSTEINSche Gastheorie. . . . .	181
<b>IV. Einfluß der Lichtquantenhypothese auf die Entwicklung der Quantenmechanik.</b>	
10. SCHRÖDINGERSche Wellen . . . . .	183
11. Wellenmechanik und Matrizen­theorie . . . . .	186
12. Neuere Entwicklungen . . . . .	188
<b>V. Quantenmechanische Strahlungstheorie.</b>	
13. Quantenmechanik der Strahlungsschwankungen . . . . .	192
14. Wechselwirkung von Atomen mit Strahlung. . . . .	196
15. Mehrkörperproblem und Quantenmechanik . . . . .	197
16. Wellen und Korpuskeln . . . . .	199
17. Relativistischer Ausbau der Theorie. . . . .	204

### Einleitung.

PLANCKS erste Begründung der Quantenhypothese stützte sich auf folgende Überlegung: Wenn man sich ein Elektron elastisch an eine Gleichgewichtslage gebunden denkt, um die es harmonisch mit der Frequenz  $\nu$  schwingen kann; und wenn man dann dies Elektron dem Einfluß elektromagnetischer Strahlung ausgesetzt annimmt, so wird die mittlere Energie  $\bar{W}_\nu$  des schwingenden Elektrons gerade dann (bis auf Schwankungen) dauernd ungeändert bleiben, wenn ihr Wert mit dem der Strahlungsdichte  $q_\nu$  für die Frequenz  $\nu$  durch die Proportion

$$\bar{W}_\nu = \frac{c^3}{8\pi\nu^2} q_\nu \quad (c = \text{Lichtgeschwindigkeit}) \quad (\text{I})$$

verknüpft ist. Dies kann man errechnen, indem man die klassische Mechanik für das schwingende Elektron, die MAXWELLSche Theorie für das Strahlungsfeld und die LORENTZsche Theorie für die Wechselwirkung beider benutzt. Nun ist  $q_\nu$  erfahrungsmäßig gleich

$$q_\nu = \frac{8\pi h\nu^3/c^3}{e^{kT} - 1}; \quad (2)$$

diese Formel war nämlich von PLANCK durch eine Interpolation zwischen der RAYLEIGH-JEANSSchen und der WIENSchen Strahlungsformel<sup>1</sup> gefunden und dann empirisch bestätigt worden, bevor PLANCK seine theoretische Deutung fand. Folglich kann wegen (1) nicht der bekannte, von der klassischen Theorie geforderte statistische Gleichverteilungssatz gelten, der für die Oszillatorenenergie im thermischen Gleichgewicht  $\bar{W}_\nu = kT$  liefert, und mit (1) zum RAYLEIGH-JEANSSchen Strahlungsgesetz führt. Sondern nach (1) und (2) muß

$$\bar{W}_\nu = \frac{h\nu}{e^{kT} - 1}. \quad (3)$$

sein. Aus dieser Formel (3) hat PLANCK dann seine umwälzende Folgerung gezogen: die Existenz diskreter Energiestufen bei einem solchen Oszillator. Die Folgerung zerstörte also gerade die unterste Grundlage der ganzen zur Ableitung von (1) benutzten Theorien, die Annahme eines stetigen Naturgeschehens. Die Kritik hat diese scheinbar logisch sehr anfechtbare Begründungsweise oft getadelt. Aber ich muß gestehen, daß ich diesen Gedankengang nie anders als — wenn ich so sagen darf — mit Ehrfurcht betrachten konnte. Ein merkwürdiger Instinkt ließ PLANCK gerade diejenige Stelle finden, wo die klassischen Theorien trotz ihrer völligen Unzulänglichkeit gegenüber dem von PLANCK behandelten Problem ausnahmsweise doch eine richtige — und entscheidende — Formel ergaben. Diese spezielle Beziehung (1) ist richtig, obwohl die allgemeinen Theorien, aus denen sie gefolgert war, unrichtig sind; eine ganz spezielle Kombination aus dem Inhalt dieser Theorien mit den speziellen Eigenschaften eines harmonischen Oszillators hat eigentlich zufällig zu einem richtigen Ergebnis geführt.

Wir finden ähnliche Lagen auch an anderen entscheidenden Punkten in der geschichtlichen Entwicklung der Quantentheorie. Die ehemals selbstverständlichsten Grundlagen der klassischen Theorien hatten sich als falsch erwiesen beim Eindringen in das Gebiet der Quantenerscheinungen. Es gab also zunächst überhaupt keine Möglichkeit, logisch einwandfrei begründete Rückschlüsse auf die Gesetze dieses völlig unbekanntes Ge-

<sup>1</sup> RAYLEIGH-JEANSSches Gesetz:  $q_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \cdot kT$ , folgt aus (2) für den Grenzfall  $kT \gg h\nu$ . WIENSches Gesetz:  $q_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT}}$ , folgt aus (2) für  $h\nu \gg kT$ .

bietes zu ziehen, und ein Vordringen konnte nur so gelingen, daß man, ähnlich wie in der obigen PLANCKSchen Überlegung, einzelne spezielle Sätze und Formeln der klassischen Theorien ausfindig zu machen suchte, von denen man hoffen durfte, daß sie von allgemeinerer Gültigkeit seien, als die Vorstellungen, aus denen sie ursprünglich hergeleitet waren.

Die Bemühungen — und die Erfolge — in diesem Sinne durch Verwertung und Fortentwicklung klassischer Begriffe allmählich die theoretischen Vorstellungen den fremdartigen Tatsachen des neuen Erscheinungsgebietes anzupassen, gruppieren sich im wesentlichen um zwei leitende Gedankengänge: EINSTEINS Lichtquantenhypothese und BOHRS Korrespondenzprinzip. Die durch sie gekennzeichneten Richtungen der Quantentheorie haben sich längere Zeit hindurch getrennt, unter verhältnismäßig geringer Wechselwirkung, fortentwickelt. Erst in der neueren Quantenmechanik haben sich beide zu einer Einheit zusammengeschlossen. Die Entwicklung der Lichtquantenhypothese soll hier verfolgt werden.

## I. Ältere Entwicklung der Lichtquantenhypothese.

1. Einsteins Abhandlungen 1905—1909. Die Entwicklung der Lichtquantenhypothese beginnt mit der von EINSTEIN im Jahre 1905 vorgelegten Abhandlung „Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt“. In dieser Arbeit sprach EINSTEIN zum erstenmal die Hypothese aus, daß die Lichtstrahlung — zum mindesten im Fall geringer Strahlungsdichte — aus diskreten korpuskularen Energiequanten  $h\nu$  bestände, und begründete diese Annahme durch zwei verschiedene Betrachtungen.

Einerseits erblickte er in den Erfahrungen betreffend die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes Stützen dafür: Die STOKESSche Regel (nach der, von Ausnahmefällen abgesehen, die Frequenz einer Fluoreszenzstrahlung stets kleiner als die der Primärstrahlung ist) fand so nach dem Energiesatz unmittelbar ihre Erklärung.

Die wenige Jahre zuvor von LENARD gefundene Tatsache, daß die Geschwindigkeit lichtelektrisch ausgelöster Elektronen nur von der Frequenz und nicht von der Intensität des auslösenden Lichtes abhängig ist, konnte gleichfalls durch die neue Hypothese gedeutet werden, während sie der klassischen Wellentheorie unüberwindliche Schwierigkeiten bieten mußte. EINSTEIN fand auch quantitativ befriedigende Übereinstimmung der theoretischen und experimentellen Größenordnungen an Hand der Gleichung  $\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - P$  für die Maximalgeschwindigkeit  $v$  der ausgelösten Elektronen. Endlich führte die EINSTEINSche Hypothese zu einer quantitativen Beziehung zwischen den damals roh bekannten Minimalwerten der elektrischen Ionisierungsspannung und der ionisierenden Lichtfrequenzen bei einem Gase; auch diese Beziehung war mit be-

friedigender Annäherung erfüllt. Wir sehen hier die ersten Anfänge der hernach von STARK und von FRANCK und HERTZ und anderen so erfolgreich bearbeiteten Forschungsrichtung, deren zahlreiche und mannigfaltige Ergebnisse sämtlich ihre Erklärung in der einfachen EINSTEIN-BOHRschen Frequenzbedingung  $h\nu = W_2 - W_1$  finden.

EINSTEIN hat übrigens bald darnach (1906) darauf hingewiesen, daß die von ihm gemachte Hypothese auch als eine naturgemäße Folgerung aus PLANCKs oben besprochener Annahme der diskreten Zustandsmöglichkeiten eines elektrischen Oszillators aufgefaßt werden könnte: gibt es nur diskrete Zustände, so muß es auch diskrete sprunghafte Zustandsänderungen geben; und damit kommt man unmittelbar auf die emittierten Lichtquanten  $h\nu$ . Freilich konnte erst die spätere Entwicklung zeigen, ob diese ebenso primitive wie kühne Schlußweise wirklich berechtigt war. Es ist bekannt, wie lange Zeit BOHR sich dagegen gewehrt hat, von der Frequenzbedingung und der Annahme der Quantensprünge der Atome zur radikalen Lichtquantenvorstellung überzugehen.

Die hauptsächlichste Begründung seiner Hypothese lieferte EINSTEIN jedoch durch eine thermodynamisch-statistische Betrachtung. EINSTEIN machte folgendes Gedankenexperiment: In einem spiegelnden Hohlraum vom Volum  $V$  sei eine Energiemenge  $E$  in Form von elektromagnetischer Strahlung vorhanden, die ganz zu einem schmalen Frequenzbereich  $\nu, \nu + \Delta\nu$  gehört. In einem (verhältnismäßig sehr kleinen) Teilvolum  $V_0$  von  $V$  wird sich dann im Mittel eine Energiemenge  $\bar{E}_0 = E \cdot V_0/V$  befinden. Aber diese Energiemenge wird nicht immer genau diesen Wert besitzen, sondern gewissen zeitlichen Schwankungen unterworfen sein. Nach der klassischen Wellentheorie sind diese Schwankungen so zu verstehen: die einzelnen Wellen im Frequenzbereich  $\Delta\nu$  erzeugen durch ihre Überlagerung lange Schwebungszellen; im Tempo dieser Schwebungszellen atmet das Teilvolum  $V_0$  langsam Energie ein und aus. Man kann nach der klassischen Wellentheorie alle Gesetzmäßigkeiten dieser Schwankungen vorausberechnen. EINSTEIN hat nun erkannt, daß man diese Schwankungen andererseits auch durch thermodynamische Überlegungen ohne Bezugnahme auf die Wellentheorie berechnen kann, wenn man nur die Annahme macht, daß der von BOLTZMANN aufgedeckte Zusammenhang zwischen Entropie und statistischer Wahrscheinlichkeit<sup>1</sup> nicht nur in der klassischen, sondern auch in der Quantentheorie gilt<sup>2</sup>. Das PLANCKsche Strahlungsgesetz (2) kann dabei als empirisches Gesetz ein-

<sup>1</sup> Nach BOLTZMANN ist  $S = k \log W$ , wenn  $S$  die Entropie und  $W$  die statistische Wahrscheinlichkeit eines gewissen Zustands bezeichnet. ( $k =$  BOLTZMANNsche Konstante).

<sup>2</sup> Dabei ist, wie von ORNSTEIN und ZERNICKE sowie EHRENFEST betont wurde, auch die (allerdings eigentlich selbstverständliche) Annahme unentbehrlich, daß die Entropieen der einzelnen Teilvolumina sich additiv zur Entropie des Gesamtvolums zusammensetzen.

geführt werden. Dann zeigt sich: Bei großer Strahlungsdichte, wie sie dem klassischen RAYLEIGH-JEANSSchen Gesetz entspricht<sup>1</sup>, bekommt man natürlich dieselben Ergebnisse wie (ohne Thermodynamik) aus der klassischen Wellentheorie. Aber bei geringerer Strahlungsdichte verlangt die Thermodynamik Effekte, die mit der klassischen Wellentheorie unvereinbar sind.

EINSTEIN hat dies 1905 ausgeführt an folgendem Beispiel: Die Strahlungsdichte  $q_\nu$  im fraglichen Frequenzbereich  $\Delta\nu$  sei in dem oben beschriebenen Hohlraum sehr gering, wie es dem WIENSchen Strahlungsgesetz entspricht<sup>2</sup>; und es wird gefragt, wie groß die Wahrscheinlichkeit  $w$  dafür ist, daß ausnahmsweise einmal die ganze Strahlungsenergie  $E$  sich im Teilvolum  $V_0$  angesammelt findet. Das EINSTEINSche Ergebnis lautet:

$$w = \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{E}{h\nu}}. \quad (4)$$

Hier treten nun die Lichtquanten  $h\nu$  gleichsam sichtbar in Erscheinung:  $n = E/h\nu$  ist ja nach der EINSTEINSchen Hypothese die Anzahl der Lichtkorpuskeln, und  $(V_0/V)^n$  die Wahrscheinlichkeit, daß sie alle in  $V_0$  gefunden werden. Man kann allgemein behaupten: Im Gültigkeitsgebiet des WIENSchen Gesetzes verhält sich die Strahlung bezüglich ihrer Dichteschwankungen genau wie ein klassisches ideales Gas aus Korpuskeln  $h\nu$ . Die Formel (4), die wir kurz als *erstes Einsteinsches Schwankungsgesetz* bezeichnen wollen, gibt eins der eindrucksvollsten Beispiele für diesen Satz.

Im Jahre 1909 hat EINSTEIN den Gegenstand wieder aufgenommen und folgendes ausgeführt: Sei in einem schwarzen Strahlungshohlraum  $E_0$  die Energie zum Frequenzbereich  $\nu, \nu + \Delta\nu$  in  $V_0$ , und  $E_0 - \overline{E}_0 = \Delta E_0$ , so kann man wiederum rein thermodynamisch das mittlere Schwankungsquadrat  $\overline{(\Delta E_0)^2}$  berechnen. Es wird

$$\overline{(\Delta E_0)^2} = h\nu \cdot E_0 + \frac{c^3}{8\pi\nu^2 \cdot \Delta\nu} \cdot \frac{E_0^2}{V_0}; \quad (5)$$

und darnach im Grenzfall des RAYLEIGH-JEANSSchen Gesetzes ( $q_\nu$  groß):

$$\overline{(\Delta E_0)^2} = \frac{c^3}{8\pi\nu^2 \cdot \Delta\nu} \cdot \frac{E_0^2}{V_0}, \quad (5a)$$

und im Grenzfall des WIENSchen Gesetzes ( $q_\nu$  klein):

$$\overline{(\Delta E_0)^2} = h\nu \cdot E_0. \quad (5b)$$

Das mittlere Schwankungsquadrat der in  $V_0$  enthaltenen Lichtquantenzahl  $n_0 = E_0/h\nu$  wird also  $q_\nu$  nach (5b) bei kleinem gleich

$$\overline{(\Delta n_0)^2} = n_0; \quad (6)$$

und das ist wieder genau entsprechend einem klassischen idealen Gase.

<sup>1</sup> D. h.  $q_\nu \gg 8\pi h \cdot \nu^3/c^3$ .

<sup>2</sup> D. h.  $q_\nu \ll 8\pi h \cdot \nu^3/c^3$ .

Wir wollen (5) kurz als das *zweite EINSTEINSche Schwankungsgesetz* bezeichnen.

Die klassische Wellentheorie liefert statt (5) den Ausdruck (5a) für das Schwankungsquadrat; das ist von LORENTZ ausführlich nachgerechnet worden<sup>1</sup>. Also auch in dieser Gesetzmäßigkeit liefert die klassische Wellentheorie nur im Grenzfall großer Strahlungsdichte richtige, d. h. mit den Forderungen der Thermodynamik übereinstimmende Ergebnisse.

Ähnliches zeigte sich in einer anderen, in der EINSTEINSchen Arbeit von 1909 enthaltenen Betrachtung. EINSTEIN dachte sich eine Platte im Strahlungsfelde eines Hohlraumes frei beweglich angebracht; die Platte soll alle Strahlungen außerhalb eines Frequenzbereiches  $\nu$ ,  $\nu + \Delta\nu$  frei durchlassen, die innerhalb dieses Bereiches dagegen reflektieren. Sie findet, wenn sie sich relativ zum Hohlraum bewegt, infolge des Strahlungsdruckes im Mittel einen kontinuierlichen Widerstand, der, wenn er allein wirken würde, die bewegte Platte bremsen würde, bis sie völlig stillstände. Aber wegen der Intensitätsschwankungen der Strahlung treten auch in diesem Strahlungsdruck Schwankungen auf, welche die Platte nicht ganz zur Ruhe kommen lassen; die Platte vollführt eine BROWNSche Bewegung. Nun waren die statistischen Gesetze dieser BROWNSchen Bewegung bereits wohlbekannt (EINSTEIN, SMOLUCHOWSKI); sie müssen nämlich aus allgemeinen statistischen Gründen stets dieselben sein, unabhängig von dem speziellen Mechanismus, durch den sie in einem bestimmten Falle erzeugt werden. Im Gültigkeitsgebiet des klassischen RAYLEIGH-JEANSschen Gesetzes ist natürlich wieder alles ganz in Ordnung: die Schwankungen des Strahlungsdruckes, wie man sie aus der Wellentheorie vorausberechnen kann, sind gerade so stark, wie sie sein müssen, um die richtige BROWNSche Bewegung der Platte zu ergeben. Aber dort, wo die Abweichungen vom RAYLEIGH-JEANSschen Gesetz merklich werden, sind die aus der klassischen Wellentheorie folgenden Schwankungen nicht stark genug, um die richtige BROWNSche Bewegung zu erzeugen. Die EINSTEINSche Betrachtung ermöglicht es, auch in diesem Falle die von der thermodynamischen Statistik geforderten Abweichungen von der klassischen Wellentheorie quantitativ zu verfolgen. Dabei ergab sich die Unterlage zu einer wesentlichen Verdeutlichung des Bildes der Lichtquanten.

Nach der klassischen MAXWELLSchen Theorie transportiert ein ebener Wellenzug gleichzeitig mit dem Energiebetrage  $E$  einen Impulsbetrag

<sup>1</sup> Man hat mehrfach bezweifelt, daß die LORENTZsche Rechnung vom Standpunkt der klassischen Theorie als zuverlässig und beweisend anzusehen sei, weil LORENTZ den Mittelwert durch eine gewisse *Phasen-Mittelung* berechnete. (Vgl. die ausgedehnten Diskussionen zwischen v. LAUE, EINSTEIN und PLANCK.) Man kann jedoch (5a) ohne jede Heranziehung problematischer statistischer Begriffe als exakten *Zeitmittelwert* berechnen (BORN-HEISENBERG-JORDAN).

$E/c$ . Da nun die hieraus folgenden Formeln für die Größe des MAXWELLSchen Strahlungsdruckes empirisch (und thermodynamisch) sicher richtig sind, so ergibt sich ganz zwangsläufig die Annahme, daß ein Lichtquant mit der Energie  $h\nu$  einen Impuls  $h\nu/c$  besitzt. Damit im Einklang verlangt auch die Kinematik der speziellen Relativitätstheorie für ein mit Lichtgeschwindigkeit bewegtes Teilchen der Energie  $E$  einen Impuls  $E/c$ .

EINSTEIN fand nun, daß diese Annahme von Impulsen  $h\nu/c$  in wunderbarer Übereinstimmung mit den an der beweglichen Platte untersuchten Schwankungen des Strahlungsdruckes ist. Betrachten wir nämlich wieder den Grenzfall kleiner Strahlungsdichte (WIENSches Gesetz), so sind diese Schwankungen in der Tat von genau derselben Art, als wenn auf die Platte dauernd ein Regen von korpuskularen Teilchen mit Impulsen  $h\nu/c$  auftrömmelte<sup>1</sup>.

In diesem Zusammenhang sei noch darauf hingewiesen, daß man auch das WIENSche Strahlungsgesetz selber aus der Vorstellung des idealen Lichtquantengases ableiten kann; die Formel

$$q_\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} e^{-\frac{h\nu}{kT}} \quad (7)$$

des WIENSchen Gesetzes entspricht nämlich unmittelbar der MAXWELLSchen Geschwindigkeitsverteilung

$$q(v) = \text{const.} \cdot v^2 \cdot e^{-\frac{v^2}{2kT}} \quad (8)$$

wo  $q(v)$  die Anzahl der Atome mit der Geschwindigkeit  $v$  mißt.

So steht nach den EINSTEINSchen Ergebnissen der Strahlungshohlraum in größter Lebendigkeit und zugleich in tiefer Rätselhaftigkeit vor unserem Auge. Rein phänomenologisch, durch thermodynamische Betrachtungen, in Verbindung mit dem BOLTZMANNschen Prinzip, vermögen wir an Hand der empirisch gesicherten PLANCKSchen Formel nicht nur sein stationäres Temperaturgleichgewicht, sondern auch die Gesetzmäßigkeiten aller daran zu beobachtenden Schwankungseffekte vor auszusehen. Aber nur für zwei Grenzfälle kann im Rahmen der klassischen Vorstellungswelt eine modellmäßige Deutung aller dieser Gesetze gegeben werden; und die in beiden Fällen benutzten Modelle sind völlig verschieden voneinander: im RAYLEIGH-JEANSschen Fall ein schwingendes Wellenfeld, und im WIENSchen Fall ein korpuskulares ideales Gas.

**2. Debyes Ableitung des Planckschen Gesetzes.** Der geschichtlichen Reihenfolge entsprechend wollen wir an dieser Stelle eine von DEBYE 1910 veröffentlichte Abhandlung erwähnen. In dieser Arbeit wird — wohl zum ersten Male — ein Versuch gemacht, auf das elektromagne-

<sup>1</sup> EINSTEIN hat übrigens an der fraglichen Stelle nicht explizit ausgesprochen, daß die Impulse gleich  $h\nu/c$  sind, sondern nur betont, daß man wieder die Korpuskeln mit der Energie  $h\nu$  erkennt.

tische Strahlungsfeld diejenigen Vorstellungen anzuwenden, die am obigen Beispiel des PLANCKSchen Oszillators entwickelt waren, die sich dann in EINSTEINS Gedanken zur Theorie der spezifischen Wärme fester Körper bewährt hatten, und die zwei Jahre später durch BOHR zu den Grundbestandteilen der Atomtheorie gemacht werden sollten. Das schwingende elektromagnetische Feld in einem Hohlraum ist eine Superposition von rein harmonischen Eigenschwingungen. Jede einzelne Eigenschwingung stellt für sich allein gewissermaßen einen harmonischen Oszillator vor. DEBYES kühne Annahme war nun die, daß auch diese Eigenschwingungen ebenso wie die materiellen Oszillatoren gequantelt seien und diskrete Energiestufen  $0, h\nu, 2h\nu, 3h\nu, \dots$  besäßen.

Diese Annahme führt unmittelbar zum PLANCKSchen Strahlungsgesetz. Denn die mittlere Energie eines solchen gequantelten Oszillators ist ja durch (3) gegeben. Nun gibt es in einem Hohlraum vom Volum  $V$  gerade  $V \cdot \frac{8\pi\nu^3}{c^3} \cdot \Delta\nu$  Eigenschwingungen mit einer Frequenz im Intervall  $\nu, \nu + \Delta\nu$ . Also wird die gesamte Strahlungsenergie dieses Frequenzbereiches im ganzen Hohlraum gleich

$$V \cdot \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \cdot \Delta\nu \cdot \frac{h\nu}{e^{kT} - 1}; \quad (9)$$

und durch Division mit  $V$  und  $\Delta\nu$  erhält man die Strahlungsdichte  $\rho_\nu$  wie in der PLANCKSchen Formel (2).

Neben dieser Leistung der DEBYESchen Vorstellung ergab sich aus ihr — wie RUBINOWICZ und FLAMM ausgeführt haben — die Möglichkeit einer Deutung der EINSTEIN-BOHRSchen Frequenzbedingung ohne Zurückgreifen auf die radikale Lichtquantenhypothese. Wenn ein Atom in einem Quantensprunge Licht ausstrahlt, so heißt das, daß es einen Energiebetrag  $\Delta W$  dem Äther übergibt. Dieser Energiebetrag wird<sup>2</sup> vom Äther dazu gebraucht, eine passende Eigenschwingung in einen um eine Stufe höheren Quantenzustand zu heben. Also muß die Frequenz  $\nu$  dieser Eigenschwingung die Bedingung  $h\nu = \Delta W$  erfüllen.

Ebenso wie in der EINSTEINSchen Vorstellung ist bei DEBYE die Energie eines Hohlraumes die Summe von diskreten Energieelementen  $h\nu$ . Während aber von EINSTEIN eine räumliche Lokalisierung dieser  $h\nu$  angenommen wurde, schreibt DEBYE jeder einzelnen der sich durch den ganzen Hohlraum erstreckenden Eigenschwingungen eine gewisse Anzahl von Quanten  $h\nu$  zu. Die neuere Entwicklung hat in gewisser Weise

<sup>1</sup> Die Formel ist exakt, wenn die zu  $\nu$  gehörige Wellenlänge unendlich klein gegen die Abmessungen des Hohlraums ist.

<sup>2</sup> Nicht immer, aber meistens. Eine Aufteilung von  $\Delta W$  auf mehrere Hohlraumoszillatoren, die mit (wesentlich) geringer Häufigkeit gleichfalls vorkommen kann, bedeutet für die Lichtquantenvorstellung eine gleichzeitige Emission mehrerer Quanten.



eine Verschmelzung beider Vorstellungsweisen durchgeführt. Aber obwohl die DEBYESche Arbeit schon 1910 einen großen Teil der Wahrheit enthielt, so war es ihr doch nicht beschieden, als Ausgangspunkt weiteren Vordringens zu dienen. Beim damaligen Stande der Dinge mußten sich ihre Leistungen erschöpfen mit den besprochenen Punkten; es war damals keine Möglichkeit zu ersehen, mit ihrer Hilfe die tiefliegenden Schwierigkeiten der Wellentheorie zu überwinden, die EINSTEIN in den Schwankungserscheinungen aufgedeckt hatte. Erst 15 Jahre später hat die Quantenmechanik den von DEBYE begonnenen Weg zu Ende führen können.

3. Einsteins Untersuchung 1916/17. Aus den Jahren 1916/17 stammt EINSTEINS bekannteste Untersuchung zur Quantentheorie der Strahlung, in welcher er seine berühmten Wahrscheinlichkeitsgesetze für die Wechselwirkung von Strahlung und Materie entwickelte. Sie brachte eine weitgehende Aufklärung über die Elementarprozesse der Emission und Absorption von Strahlung durch einzelne Atome oder Moleküle, und wies nun auch in diesen Prozessen die früher in den Schwankungen der reinen Strahlung aufgefundenen Lichtquanten nach.

Zwei stationäre Zustände eines Atoms oder Moleküls mögen die Energien  $W_1, W_2$  ( $W_2 > W_1$ ) besitzen. Dann gibt es für ein unbeeinflusstes Atom, das sich zu einer Zeit  $t$  im oberen dieser Zustände befindet, eine Wahrscheinlichkeit  $w \cdot dt$  dafür, daß es bis zur Zeit  $t + dt$  spontan unter Emission eines Lichtquants  $h\nu = W_1 - W_2$  in den unteren Zustand heruntergesprungen ist. Die Wahrscheinlichkeit  $w$  soll wie bei den radioaktiven Zerfallsprozessen unabhängig davon sein, wie lange das Atom sich schon in diesem Zustand befunden hatte. EINSTEIN hat übrigens ausdrücklich die gedankliche Schwierigkeit dieser Annahme hervorgehoben: Sie läßt uns, wenn sie zutreffend ist, keine Hoffnung, die Lichtemission des Atoms als kausal streng determiniert zu verstehen. Aber es handelt sich eben um eine von der Natur selbst geschaffene Schwierigkeit: Die erfahrungsmäßige Richtigkeit des radioaktiven Zerfallsgesetzes steht außer Zweifel; und dies Zerfallsgesetz zeigt uns so offensichtlich und unverkennbar ein nichtkausales Geschehen an, daß noch niemand versucht hat, es auf einen kausalen Mechanismus zurückzuführen.

Die Einwirkung eines Strahlungsfeldes auf das Atom erzeugt dann nach EINSTEIN weitere Sprungwahrscheinlichkeiten, nämlich Wahrscheinlichkeiten einer positiven oder negativen Absorption für Atome im unteren bzw. oberen Zustand. Insgesamt gibt es eine Übergangswahrscheinlichkeit von oben nach unten:

$$w^- = C \cdot (8\pi h \cdot \nu^3/c^3 + q_\nu), \quad (10a)$$

und von unten nach oben:

$$w^+ = \dot{C} \cdot q_\nu. \quad (10b)$$

Dabei ist  $\nu$  die aus  $h\nu = W_2 - W_1$  berechnete Übergangsfrequenz.

Sind nun  $N_1, N_2$  die Anzahlen der im unteren und oberen Zustand vorhandenen Atome, so muß im thermodynamischen Gleichgewicht

$$N_2 = N_1 \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT}} \quad (11)$$

sein; und ein Gleichgewicht mit gleichviel Übergängen nach oben und nach unten kommt dann und nur dann zustande, wenn  $\rho_\nu$  gerade der PLANCKSchen Formel (2) für die schwarze Strahlung entspricht<sup>1</sup>.

EINSTEIN hat dann weiterhin den Einfluß der Emissions- und Absorptionsprozesse auf die Translationsbewegung untersucht; und es zeigte sich, daß auch hier — wie bei der bewegten spiegelnden Platte — nur dann das richtige thermische Gleichgewicht zustande kommen kann, wenn jeder Emissions- und Absorptionsakt mit einer Impulsänderung  $h\nu/c$  am Atom verknüpft ist.

Damit waren nach langer Pause die Lichtquantenimpulse  $h\nu/c$  wieder den Physikern vor Augen gehalten, und sie sind seitdem nicht mehr aus der Diskussion verschwunden. Aber noch mehrere Jahre hindurch sind sie als eine mehr oder weniger ungewisse und ungeklärte Angelegenheit betrachtet worden, bis endlich H. A. COMPTON und DEBYE in der Zerstreuung der Röntgenstrahlung die Möglichkeit eines experimentellen Nachweises dieser Rückstöße entdeckten. Die Gesetzmäßigkeiten des COMPTON-Effektes und ihr Zusammenhang mit der Lichtquantenhypothese sind allgemein bekannt<sup>2</sup>, so daß es genügt, hier nur darauf hinzuweisen.

**4. Ausbau der Lichtquantentheorie.** Die EINSTEINSche Behandlung der Wechselwirkung von Strahlung von freien Atomen ist das Vorbild einer Reihe verwandter Betrachtungen geworden, die sich mit den verschiedenen quantentheoretischen Elementaraktten befassen, welche bei Zusammenstößen materieller Korpuskeln mit Lichtquanten oder untereinander eintreten können (Absorption, Emission oder Zerstreuung von Licht, Anregungen, Ionisierungen, chemische Umsetzungen usw.). Eine Zusammenfassung dieser verschiedenen Untersuchungen (von PAULI, EINSTEIN-EHRENFEST, KLEIN-ROSSELAND, MILNE, FOWLER, BECKER u. a.) gab DIRAC in einer 1924 erschienenen Arbeit. Der allgemeinste derartige Elementarakt ist offenbar von solcher Beschaffenheit, daß irgendeine Anzahl von (gleichen oder verschiedenen) materiellen Teilchen zusammenstößt, während gleichzeitig eine Anzahl von Lichtquanten verschluckt wird. Nach dem Prozeß treten dann gewisse andere (i. A. abgeänderte) materielle Teilchen auf, und außerdem wieder eine Anzahl von Lichtquanten. Die Wahrscheinlichkeit eines solchen Prozesses ist

<sup>1</sup> Aus  $N_1 \cdot w^+ = N_2 \cdot w^-$  folgt  $\rho_\nu = e^{-\frac{h\nu}{kT}} \left( \frac{8\pi h}{c^3} \cdot \frac{\nu^3}{q_\nu} + 1 \right)$  und dann (3).

<sup>2</sup> Ein ausführlicher Bericht findet sich in Bd. 5 dieser Sammlung.

dann — bis auf einen Faktor, der durch die spezielle Natur dieses Prozesses bestimmt ist — gegeben durch das Produkt der Konzentrationen aller zusammenstoßenden Teilchen, multipliziert mit einem Faktor  $q_\nu$  für jedes verschluckte Lichtquant  $h\nu$  und einem Faktor  $8\pi h \cdot \nu^3/c^3 + q_\nu$  für jedes wieder herauskommende Lichtquant  $h\nu$ .

Die EINSTEINSchen Formeln (10a), (10b) nehmen übrigens eine übersichtlichere Form an, wenn wir statt  $q_\nu$  die Größe

$$n_\nu = \frac{c^3}{8\pi h \cdot \nu^3} \cdot q_\nu \quad (12)$$

eingeführen. Im Sinne der DEBYESchen Vorstellungsweise kann man  $n_\nu$  bezeichnen als die mittlere Anzahl von Energiequanten  $h\nu$  pro Eigenschwingung bei der Frequenz  $\nu$ .

Die Wahrscheinlichkeit ist nun für die Emission proportional mit  $n_\nu + 1$ , für die Absorption proportional mit  $n_\nu$ . Damit hat man ein Ergebnis, das aus Symmetriegründen ganz naturgemäß ist; das ist (wesentlich später) durch Untersuchungen von BOTHE und von DIRAC klar geworden. Betrachten wir nämlich, wieder die DEBYESche Vorstellungsweise zugrunde legend, die Wahrscheinlichkeit, daß aus einer einzelnen, ganz bestimmten Eigenschwingung heraus ein Quantum  $h\nu$  vom Atom entnommen wird, so ist diese Wahrscheinlichkeit proportional der Anzahl von Quanten in dieser Eigenschwingung *vor* dem Prozeß; *nach* dem Prozeß ist ja diese Anzahl um 1 vermindert. Wir erhalten deshalb vollkommene Symmetrie, wenn wir für den inversen Prozeß annehmen: die Wahrscheinlichkeit für die Emission eines  $h\nu$  in einen bestimmten Hohlraumoszillator hinein ist proportional der Quantenzahl dieser Eigenschwingung *nach* dem Prozeß; also proportional einer Zahl, die um 1 größer ist, als die Quantenzahl *vor* dem Prozeß. Man versteht deshalb sofort die unterschiedliche Proportionalität von Emissions- und Absorptionswahrscheinlichkeit mit  $n_\nu + 1$  und  $n_\nu$ , wenn man bedenkt, daß die mittlere Quantenzahl  $n_\nu$  der verschiedenen in Frage kommenden Eigenschwingungen eben *ohne* Berücksichtigung der durch den Prozeß bewirkten Änderung, also *vor* dem Prozeß zu bilden ist.

## II. Lichtquantenhypothese und Wellentheorie.

5. Die Krise der Lichttheorie. Alle Erfolge der Lichtquantenhypothese — die Zwangsläufigkeit im theoretischen Ausbau der Vorstellungen, sowie die natürliche Einfachheit der dabei gefundenen Ergebnisse einerseits, und andererseits die experimentelle Bestätigung ihrer Folgerungen beim COMPTON-Effekt — schienen zunächst nur geeignet, die Krise der Lichttheorie immer ernster zu machen. Der Unsumme von Erfahrungen, welche die Wellentheorie des Lichtes endgültig gesichert zu haben schienen, stellten sich nun nicht mehr zu umgehende Beweise für eine korpus-

kulare Natur der Strahlung entgegen. Es kann nicht Aufgabe dieses Berichtes sein, die Unruhe und die Verlegenheit eingehender zu schildern, welche durch diese Ergebnisse erzeugt wurde; und es können hier erst recht nicht die vielen und sonderbaren Einfälle erläutert oder erwähnt werden, durch welche man diesen Schwierigkeiten abzuhelfen suchte. Manche der damals erörterten Fragen und Experimente knüpfen so sehr an heute schon fast wieder vergessene Vorstellungen an, daß wir ihnen nur noch wenig Verständnis entgegenbringen können. So hat man sich z. B. darüber gewundert, daß einige sehr scharfe Spektrallinien so hochgradig monochromatisches Licht liefern, daß man daran noch bei Gangunterschieden von der Größenordnung eines Meters merkliche Interferenz erhält, und man hat daran Spekulationen über eine „Ausdehnung der Lichtquanten“ angeknüpft. Andere haben geglaubt, mit einem Nichol die „Halbierung“ von Lichtquanten vollzogen zu haben; und ein Verfasser ließ einen Kanalstrahl an einem engen Spalt vorbeilaufen, wobei er erwartete, daß nicht Zeit genug sei, um ein ganzes von den bewegten Atomen emittiertes Lichtquant durch den Spalt treten zu lassen, und suchte dann nach geteilten Lichtquanten mit entsprechend geringer Frequenz.

Der Inhalt der damals vorliegenden Erfahrungen ließ sich etwa dahin zusammenfassen, daß einerseits in mannigfaltigen Effekten eine korpuskulare Natur des Lichtes in Erscheinung tritt, daß aber andererseits in allen klassischen Interferenzversuchen die Wellentheorie zu richtigen Voraussagen führt. Die damaligen Hoffnungen, diese rätselhafte Doppelnatur der Strahlung zu verstehen, liefen zumeist darauf hinaus, daß man ein im Rahmen der klassischen Raumzeitvorstellung und wenn möglich mit klassischer Kausalität arbeitendes Modell des Lichtes suchte, etwa mit korpuskularen Energiequanten, die im Sinne der klassischen Kinematik gewisse Bahnen beschreiben, wobei sie mit einem Interferenzfelde in Verbindung stehen. Auch EINSTEIN hat eine Zeitlang ein solches Modell durch Abänderung der MAXWELLSchen Wellengleichungen des Lichtes zu konstruieren gesucht. Aber alle derartigen Versuche mußten angesichts der gänzlichen Verschiedenheit der klassischen Vorstellungen von Wellen einerseits und von Korpuskeln andererseits von vornherein viel aussichtsloser erscheinen, als etwa die früheren Versuche zur Konstruktion eines mechanischen Äthermodells. Und in der Tat haben sie, während die mechanischen Äthertheorien immerhin Teilerfolge erzielen konnten, zu keinerlei Ergebnissen geführt.

Es war nun aber eine ernste Frage, ob nicht etwa doch bislang übersehene Fälle aufgefunden werden könnten, wo die klassische Wellentheorie auch in bezug auf Interferenzerscheinungen zu falschen Ergebnissen führte. Es sind vor allem drei Spezialisierungen dieser Frage, welche Aufmerksamkeit verdienen. Erstlich konnte es zweifelhaft erscheinen, ob auch bei äußerst geringen Strahlungsdichten — bei be-

stimmt räumlich weit getrennten einzelnen Lichtquanten<sup>1</sup> — die gewöhnlichen Interferenzgesetze gültig blieben. Es war ja naheliegend, zu denken, daß vielleicht erst durch Zusammenwirken vieler Lichtquanten Interferenz entstände. Aber die Erfahrung hat keinerlei Stütze für die Annahme einer Abhängigkeit der Interferenzen vom Absolutwert der Helligkeit geliefert; sie zeigt vielmehr in dieser Frage eine ausnahmslose Richtigkeit der klassischen Wellentheorie.

Zweitens konnte die „Einseitigkeit“ der Lichtemission eines Atoms, wie sie sich in dem Rückstoß  $h\nu/c$  und der gerichteten Emission eines Lichtquanten in jedem Elementarakt zeigt, die Vermutung nahelegen, daß — im Gegensatz zu den Folgerungen aus der klassischen Kugelwellenvorstellung — keine Kohärenz zwischen den nach verschiedenen Richtungen von einer (kleinen) Lichtquelle ausgehenden Strahlungen bestünde. Aber auch hier hat die Erfahrung gezeigt (SELÉNYI, SCHRÖDINGER, GERLACH-LANDÉ), daß die klassische Wellentheorie Recht behält.

Drittens konnte es als möglich erscheinen, daß in Experimenten mit schnell bewegten Lichtquellen oder Interferenzapparaten die klassische Theorie versagen würde. Von solchen Fällen besaß man ja in der Tat nur sehr wenig Erfahrungen; und eine an den klassischen Korpuskularbegriff angelehnte Lichtquantentheorie ließ gerade unter solchen Umständen am ehesten ein Versagen der Wellentheorie erwarten. EINSTEIN hat lange Zeit geglaubt, in solchen Anordnungen neue Effekte erhalten zu können; er hat auch einen ausführlichen Vorschlag für ein derartiges Experiment gemacht. Die von Seiten RUPPS unternommene Durchführung des Versuches bestätigte jedoch wieder nur die Voraussagen der klassischen Wellentheorie. Unabhängig war inzwischen auch EINSTEIN zu der Überzeugung gelangt, daß doch keine Abweichungen von der klassischen Theorie in diesem Falle zu erwarten seien. Es ist nämlich die klassische Optik ein so straff in sich zusammenhängendes System von Sätzen und Prinzipien, daß es unmöglich ist, an irgendeiner besonderen Stelle eine spezielle Unrichtigkeit dieser Theorie anzunehmen, ohne gleichzeitig die allgemeinsten und gesichertsten Prinzipien in Zweifel zu ziehen. Es dürfte deshalb heute Übereinstimmung darüber herrschen, daß in bezug auf Interferenzexperimente die klassische Wellentheorie einwandfrei und endgültig ist.

**6. Die Theorie von Bohr-Kramers-Slater.** Ein Geschichtsschreiber der Quantentheorie würde ein sehr unzulängliches Bild von der Arbeit NIELS BOHRs geben, wenn er sich darauf beschränken wollte, alle seine einzelnen Entdeckungen und Ergebnisse der Reihe nach aufzuzählen. Was wir BOHR verdanken, liegt nicht nur in den Einzelheiten,

<sup>1</sup> Vom heutigen Standpunkt aus müßte man sagen: in Fällen, wo die Lichtquanten bestimmt räumlich weit getrennt wären, wenn sie in diesen Fällen überhaupt definierte Orte besäßen.

sondern vor allem in der Gesamtstimmung seines Werkes: wir verdanken ihm die geistige Einstellung, die es erst ermöglicht hat, die Einzelprobleme richtig zu sehen. Auch in der Quantentheorie hat sich dann die Regel bewährt, daß ein Problem zum großen Teil gelöst ist schon durch seine richtige Formulierung. Wenn an dieser Stelle unseres Berichtes versucht werden soll, die Bedeutung der Arbeit von BOHR, KRAMERS und SLATER für die Entwicklung der Strahlungstheorie zu erläutern, so werden wir notwendig zunächst den allgemeinen Gedankengängen BOHRs einige Worte widmen müssen.

Der wesentliche Unterschied der BOHRschen Vorstellungen gegenüber den damaligen Auffassungen anderer führender Quantentheoretiker wird beleuchtet durch ein Wort von SOMMERFELD, der das Korrespondenzprinzip als einen „Zauberstab“ bezeichnete, mit dem überraschend viele und wichtige Ergebnisse gefunden werden konnten. Man spürt deutlich in diesem Worte den Ausdruck eines gewissen Mißbehagens: es ist wohl damals das Gefühl der meisten Quantentheoretiker gewesen, daß das Korrespondenzprinzip trotz seiner Fruchtbarkeit nur als ein phänomenologisches, heuristisches Prinzip zu betrachten sei, welches gewissermaßen nur einen äußerlichen Zusammenhang der Dinge erkennen ließ, und nicht die eigentlichen Wurzeln der von ihm vorausgesagten Tatsachen zeigte.

Obwohl die einzelnen Emissionen der Atome in unstetigen sprunghaften Akten erfolgen, so können trotzdem die statistischen Mittelwerte der Strahlungsintensitäten unter Verwertung klassischer Begriffsbildungen — wie der kontinuierlichen Kugelwellenstrahlung — berechnet werden; so sagte das Korrespondenzprinzip. Es war ein naheliegender und wohl von den meisten Quantentheoretikern geteilter Gedanke, nun zu fragen, warum das so ist, welcher merkwürdige und geheimnisvolle Mechanismus diese eigentümlichen Verhältnisse zustande bringt. Aber das war eine unfruchtbare Fragestellung. BOHR hat nicht nur das im Korrespondenzprinzip ausgesprochene eigentümliche Verhältnis der quantentheoretischen und klassischen Gesetze aufgedeckt, sondern er ist auch — was nicht weniger wichtig war — mit ganzem Nachdruck dafür eingetreten, dies Verhältnis nicht als etwas der Erklärung Bedürftiges, sondern als etwas ursprünglich Gegebenes aufzufassen.

Nicht die Erklärung, sondern die Beschreibung der Wirklichkeit ist die Aufgabe der Theorien.

Aus dieser Einstellung ist auch die Arbeit von BOHR, KRAMERS und SLATER erwachsen. Man kann ihren Grundzug, ohne irgendwie die unangebrachte Absicht eines Tadels zu hegen, kurz dahin kennzeichnen, daß sie die Schwierigkeiten der Strahlungstheorie nicht aufzulösen, sondern abzuleugnen versuchte. Im Betriebe der Forschung ist die Ausschaltung von Scheinproblemen ebenso wichtig und erfordert oft ebenso viel geistige Energie, wie die Lösung wirklicher Probleme. Der große

und bleibende Fortschritt, den BOHR, KRAMERS und SLATER erzielten, liegt in der Erkenntnis, daß das Problem, Lichtquanten und Interferenz zugleich zu erfassen, zum großen Teil ein Scheinproblem war, das einfach durch den unvoreingenommenen Anblick der Tatsachen seine Erledigung fand. Kennzeichnend für diese Stellungnahme ist der erste Satz der Arbeit von BOHR-KRAMERS-SLATER, dessen entscheidendes Wort hier hervorgehoben werden soll: „Bei den Versuchen, die Wechselwirkungsvorgänge zwischen Strahlung und Materie theoretisch zu deuten, wurde man zu zwei verschiedenen, sich *scheinbar* widersprechenden Auffassungen geführt“.

Betrachten wir irgendeinen der klassischen Interferenzversuche, bei welchem von einer monochromatischen Lichtquelle aus das Licht durch eine Aufstellung von Spiegeln, Prismen usw. hindurch auf einen Aufangeschirm fällt. Die Methoden der klassischen Optik lassen uns eine gewisse Intensitätsverteilung des Lichtes auf diesem Schirm voraussehen. Denken wir uns jetzt, daß aus der Lichtquelle nur ein einziges Lichtquant herausgelassen wird, so können wir aus der Erfahrung (Gültigkeit der Interferenzgesetze bei geringer Strahlungsdichte) ohne eine besonders kühne Extrapolation entnehmen: es gibt eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür, daß dieses Lichtquant auf einen bestimmten kleinen Bezirk des Schirmes gelangt, und diese Wahrscheinlichkeit ist exakt gegeben durch die nach der klassischen Theorie für diese Stelle berechnete Helligkeit. Die Erkenntnis von BOHR, KRAMERS, SLATER ist nun einfach die, daß man sich mit dieser Feststellung *begnügen* kann. Macht man Experimente mit einem einzelnen Lichtquant unter Benutzung makroskopischer optischer Instrumente, so gibt es gar keine empirisch beantwortbare Frage außer der, mit welcher Wahrscheinlichkeit dies Lichtquant unter den betreffenden Umständen irgendwo aufgefangen werden kann. Also hat man auch — das ist die entscheidende Wendung — von der Theorie nicht mehr zu verlangen: Man kann mit diesem Zustand zufrieden sein. Damit entfallen dann von selbst alle diese hoffnungslosen Fragen, wie nach der „Bahn“ des Lichtquanten im Wellenfelde usw. Es liegt gar kein Grund vor, den Lichtquanten Bahnen im Sinne der klassischen Kinematik zuzuschreiben.

Die soeben erläuterte, dem heutigen Standpunkt entsprechende Formulierung stimmt freilich nur zum Teil mit der von BOHR, KRAMERS, SLATER überein. Diese Verfasser haben sich, wie man weiß, zu dem Versuche veranlaßt gesehen, die exakte Gültigkeit des Energieprinzips für die Strahlung zu bestreiten; das klassisch berechnete Wellenfeld sollte nach ihrer Ansicht nicht, wie in unserem Gedankenexperiment, die Wahrscheinlichkeiten für das Verhalten eines bestimmten einzelnen Lichtquants geben, sondern sollte eine Wahrscheinlichkeit dafür bedeuten, daß an einer gewissen Stelle des Schirmes plötzlich Lichtquanten in Erscheinung träten, ohne daß eine genau entsprechende Energie dafür

zuvor dem Äther überliefert sein müßte. Bekanntlich ist diese Hypothese von BOTHE und GEIGER und von COMPTON und SIMON experimentell geprüft worden, mit dem Ergebnis, daß im Gegenteil eine exakte Energieerhaltung besteht.

Die Annahme der nur statistischen Energieerhaltung hatte sich ergeben, weil es eben doch nicht gelang, die Schwierigkeiten der Lichttheorie vollständig durch Ableugnen zu beseitigen: Außer den scheinbaren Schwierigkeiten, die durch falsche Fragestellungen erzeugt waren, gab es wirkliche. Für den Fall eines einzigen Lichtquants, an welchem nur mit makroskopischen Apparaten experimentiert wird, konnten wir oben in denkbar einfachster Weise die exakten physikalischen Gesetze aussprechen. Aber wesentlich verwickelte Fragen ergeben sich, wenn wir uns mit Interferenzwirkungen in den Strahlungsreaktionen einzelner Atome beschäftigen, deren Reaktionsweise geändert wird durch ihre eigenen Quantensprünge mit den Rückstößen  $h\nu/c$ . Auch für diese Fragen haben BOHR, KRAMERS, SLATER eine Lösung versucht, aber mit zu primitiven Mitteln. Eine sehr lehrreiche Erläuterung und Kritik dieser Theorie findet sich in dem PAULISCHEN Handbuchartikel über die Quantentheorie, wo insbesondere auch ihr Verhältnis zum Problem der natürlichen Breite der Spektrallinien eingehend besprochen ist. Hier sei nur noch erwähnt, daß BOHR in dieser Arbeit zum ersten Male die EINSTEINSCHEN Wahrscheinlichkeitsgesetze für die Absorption und Emission von Strahlung sowie die EINSTEINSCHEN Strahlungsrückstöße anerkannt hat.

Die Annahme einer nur statistischen Energieerhaltung konnte dazu ermutigen, die EINSTEINSCHEN Ergebnisse über die Strahlungsschwankungen weniger ernst zu nehmen<sup>1</sup>: in der Tat wurden diese EINSTEINSCHEN Überlegungen bei BOHR, KRAMERS, SLATER mit keinem Wort erwähnt. Nach dem experimentellen Nachweis einer exakten Energieerhaltung konnte jedoch nicht mehr bezweifelt werden, daß die von EINSTEIN aufgeworfenen Probleme gelöst und nicht umgangen werden mußten.

Wenden wir uns noch einmal zu unserer obigen, an die klassischen Interferenzversuche anknüpfenden Betrachtung, um so deutlich wie möglich die Stellungnahme der heutigen Theorie zu diesem einfachsten Beispiel zu erläutern. Wir können zweierlei ganz verschiedene Arten

<sup>1</sup> Es ist z. B. vorgeschlagen worden, statt der Schwankungen in dem nach der Theorie von BOHR-KRAMERS-SLATER in gewissem Sinne prinzipiell un beobachtbaren „virtuellen“ Strahlungsfeld lediglich die Schwankungen in den Absorptionen und Emissionen materieller Atome zu betrachten. Dieser hernach besonders von SMEKAL verfolgte Gedanke scheint damals auch jenen drei Verfassern vorgeschwebt zu haben. Es muß aber betont werden, daß dieser Vorschlag nur solange brauchbar scheinen konnte, wie die statistische Energieerhaltung angenommen wurde. Dasselbe gilt für eine kürzlich von BOTHE vorgelegte Ableitung der Schwankungsformeln.



von Experimenten machen: erstens Experimente mit großer, „klassischer“ Strahlungsdichte ( $q_\nu \gg \frac{8\pi h}{c^3} \cdot \nu^3$  bzw.  $n_\nu \gg 1$ ); und zweitens Experimente mit einem einzigen einzelnen Lichtquant. Die Theorie zu beiden Arten von Experimenten gründet sich auf genau denselben mathematischen Ansatz (Wellengleichung); trotzdem ist sie inhaltlich in beiden Fällen völlig verschieden. Für die Experimente mit einem einzigen Lichtquant liefert uns die klassisch berechnete Wellenintensität die Wahrscheinlichkeit, daß es irgendwo auftritt. Machen wir solche Experimente serienweise — oder lassen wir viele einzelne Quanten in hinreichend großen Zeitabständen aus der Lichtquelle heraus<sup>1</sup> — so können wir also das Ergebnis nach der Wellentheorie statistisch voraussagen. Fragen wir nach den Schwankungen, die sich in den Ergebnissen einer ganzen Reihe solcher Experimente zeigen, so wird uns die Antwort gegeben durch die Wahrscheinlichkeitsregeln des Würfelspiels<sup>2</sup>; mit den klassisch zu berechnenden Strahlungsschwankungen hat das natürlich *garnichts* zu tun. Wenn wir aber statt dessen mit großer Strahlungsdichte ( $n_\nu \gg 1$ ) experimentieren, so haben wir die mathematische Wellenkonstruktion eben in der altbekannten Weise mit den physikalischen Begriffen in Verbindung zu setzen: die berechnete Intensität der Wellenstrahlung entspricht vollkommen — sowohl bezüglich des zeitlichen Mittelwertes als auch bezüglich aller Schwankungseffekte — der Intensität der wirklichen physikalischen Strahlung.

Wir haben also für jeden dieser grundverschiedenen Fälle eine vollständige und befriedigende Theorie: die Theorie für den Fall großer Strahlungsdichte ist eine „klassische“ Theorie und besitzt als solche nur approximative Gültigkeit<sup>3</sup>; die Theorie für das einzelne Lichtquant ist ein Stück Quantentheorie, und sie ist exakt. Aber wir erhalten mit den bis jetzt besprochenen Hilfsmitteln keine vollständige Theorie für das Zwischengebiet, wo keine der Ungleichungen  $n_\nu \gg 1$  oder  $n_\nu \ll 1$  erfüllt ist. Wir wissen zwar genug, um alle gewöhnlichen Interferenzversuche auch für diesen Fall zu verstehen: denn die dabei beobachteten relativen Helligkeiten auf dem Beobachtungsschirm sind ja ganz unabhängig von der absoluten Lichtstärke, also auch in diesem Fall dieselben wie bei  $n_\nu \gg 1$  oder  $n_\nu \ll 1$ . Aber man hat eben keine vollständige Theorie, solange man nicht außer den Zeitmittelwerten der Intensitäten auch die Schwankungen richtig berechnen kann (ohne thermodynamische Umwege). Dies ist nicht gelungen, solange man nur die klassische Kinematik zur Konstruktion eines Modells der Lichtstrahlung zur Verfügung hatte.

<sup>1</sup> Nämlich so, daß  $q_\nu \ll \frac{8\pi h}{c^3} \nu^3$  bzw.  $n_\nu \ll 1$  bleibt.

<sup>2</sup> D. h. genauer: eines Würfelspiels mit gefälschten Würfeln, bei denen die verschiedenen Ergebnisse verschiedene Wahrscheinlichkeiten haben.

<sup>3</sup> Exakt würde sie erst bei unendlich großer Strahlungsdichte gelten.

Neben diesem Problem verblieb als weiteres die Gruppe der oben berührten Probleme der Interferenzwirkungen in der Strahlungsreaktion einzelner Atome, für welche die Theorie von BOHR, KRAMERS, SLATER keine befriedigende Lösung gegeben hatte. PAULI hat bereits in seinem oben erwähnten Handbuchartikel die Entwicklung eines neuen quantentheoretischen Feldbegriffs als die notwendige Unterlage zur Inangriffnahme dieser Fragen bezeichnet. Ich werde im letzten Abschnitt dieses Berichtes zu erläutern suchen, wie und in welchem Sinne die Begriffsbildungen der neuen Quantenmechanik diese Aufgabe zum Teil zu lösen ermöglichten.

### III. Materiewellen.

7. **Bose-Einsteinsche Statistik.** Man hatte gesehen — wenn man den EINSTEINSCHEN Überlegungen Vertrauen schenkte — daß das Licht trotz seines in den Interferenzen zutage tretenden Wellencharakters doch andererseits eine korpuskulare Natur besitzt. Es erscheint heute fast als ein naheliegender Gedanke, nun umgekehrt auch an einem Atomstrahl, dessen rein korpuskulare Natur man früher für gesichert gehalten hatte, das Auftreten interferenzartiger Erscheinungen zu vermuten, um auf diese Weise die Analogie zwischen Lichtstrahlen und materiellen Strahlen nach Möglichkeit zu vervollständigen. Aber es gehörte soviel Mut und soviel zuversichtliches Vertrauen auf die Festigkeit der Gedankengänge der Lichtquantentheorie dazu, um diese Folgerung zu wagen, daß sich anscheinend nur zwei Physiker, EINSTEIN selbst und L. DE BROGLIE, dazu entschlossen haben. EINSTEIN hatte diesen Gedanken lange gehegt, ohne ihn zu veröffentlichen, da er zu keinem Ergebnis bezüglich seiner quantitativen Formulierung gelangt war. Ansätze dazu ergaben sich ihm erst, als im Jahre 1924 BOSE seine neue Statistik der Lichtquanten vorlegte.

Es ist oben erwähnt worden, daß eine nach klassischer Methode durchgeführte Statistik der korpuskularen Lichtquanten das WIENSCHES statt des PLANCKSCHEN Gesetzes liefert. Man verfährt bei dieser statistischen Ableitung so, daß man den „Phasenraum“ eines Lichtquants<sup>1</sup> in kleine Zellen einteilt, und man denkt sich die Lichtquanten der Reihe nach ganz nach Zufall in diese Zellen hineingeworfen. Die verschiedenen gleichwahrscheinlichen mikroskopischen Verteilungen, die auf diese Weise zustande kommen können, sind offenbar jeweils zu beschreiben durch Angabe derjenigen individuellen Lichtquanten, welche auf jede einzelne Zelle gefallen sind. Als normale, bei vorgegebener Gesamt-

---

<sup>1</sup> Der Phasenraum hat sechs Dimensionen; ein jeder Punkt darin bedeutet einen gewissen bezüglich der drei Ortskoordinaten und bezüglich der drei Impulskomponenten festgelegten Zustand des Lichtquants.

energie wahrscheinlichste makroskopische Verteilung ergibt sich dann das WIENSche Gesetz. BOSE bemerkte nun, daß man statt dessen das PLANCKSche Gesetz erhalten kann, wenn man erstens die Zellengröße stets gleich  $h^3$  nimmt (was schon frühere Verfasser getan hatten), und dann folgende, zunächst ganz willkürlich und sinnlos aussehende Abänderung in dem obigen Gedankengange vornimmt: In der Beschreibung der gleichwahrscheinlichen Fälle soll nicht angegeben werden, *welche*, sondern nur *wieviele* Lichtquanten in jeder Zelle sitzen<sup>1</sup>.

So dunkel der Sinn dieser Feststellung zunächst auch scheinen mochte, so war es doch gelungen, eine Darstellung der Strahlungsstatistik zu geben, die sich ausschließlich auf korpuskulare Begriffe gründete — was eben klassisch, ohne die BOSESche Abänderung, nur für das WIENSche Gebiet möglich war. EINSTEIN hat deshalb sofort die BOSESche Theorie aufgegriffen und seiner Überzeugung von der tiefen Verwandtschaft der materiellen Strahlen mit dem Licht durch die Schaffung einer zur BOSE-Statistik analogen Theorie des idealen einatomigen Gases Ausdruck gegeben. Dabei ergab sich in der Tat eine mit der klassischen in dem Umfange übereinstimmende Theorie, wie es durch die Erfahrung gefordert wird: merkliche Abweichungen<sup>2</sup> von den klassischen Gasgesetzen wären erst bei sehr tiefen Temperaturen zu erwarten, wo sich die Gase sowieso nicht mehr ideal verhalten. Auch ergibt der richtige Wert für die chemische Konstante der einatomigen Gase (und natürlich bei sinngemäßigem Ausbau der Theorie auch für andere Gase). Damit steht übrigens der Umstand in Verbindung (LANGEVIN, JORDAN), daß man aus der EINSTEINSchen Theorie auch berechnen kann, wieviel Materie überhaupt bei einer gewissen Temperatur stationär existieren kann, wenn man im Sinne der EDDINGTONSchen Hypothese die Möglichkeit einer Umwandlung von Materie in Strahlung annimmt und nach dem thermodynamischen Gleichgewicht zwischen Strahlungs- und

<sup>1</sup> Zur Erläuterung: Es seien nur zwei Zellen und zwei Atome vorhanden. Klassisch gibt es vier gleich wahrscheinliche Fälle: Beide Quanten in der ersten; beide Quanten in der zweiten Zelle; erstes Quant in der ersten, zweites in der zweiten Zelle; erstes Quant in der zweiten, zweites in der ersten Zelle. Nach BOSE drei gleich wahrscheinliche Fälle: Beide in der ersten Zelle; beide in der zweiten Zelle; je eines in jeder Zelle.

<sup>2</sup> Das PLANCKSche Gesetz unterscheidet sich vom WIENSchen durch den Faktor  $\frac{1}{h\nu} e^{-\frac{h\nu}{kT}}$  statt  $e^{-\frac{h\nu}{kT}}$ ; entsprechend unterscheidet sich die Geschwindigkeitsverteilung des EINSTEIN-Gases von der MAXWELLSchen durch den Faktor  $\frac{1}{e^{a(T) + \frac{mv^2}{2kT}} - 1}$  statt  $e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$ ; dabei ist  $a(T)$  eine gewisse Temperaturfunktion.

materieller Energie fragt<sup>1</sup>. Man bekommt dabei eine schon früher von STERN auf anderem Wege abgeleitete Formel. Man kann auch nach der EINSTEINSCHEN Methode statt eines einzelnen Gases Gleichgewichte von mehreren Gasen behandeln, zwischen denen beliebige chemische usw. Umsetzungen stattfinden (JORDAN); man erhält dabei unmittelbar alle die bekannten Gesetzmäßigkeiten über chemische Gleichgewichte, Ionisierungsgleichgewichte usw., wie sie sich aus dem NERNSTSCHEM WÄRMESATZ und der Kenntnis der chemischen Konstanten der Gase ableiten lassen<sup>2</sup>.

Daß die innere Bedeutung der EINSTEINSCHEN Gastheorie in der Tat darin liegt, daß der materiellen Strahlung gewisse Eigenschaften einer Wellenstrahlung zugeschrieben werden, wird deutlich sichtbar, wenn man die Wahrscheinlichkeitsgesetze für die Zusammenstöße der Atome des EINSTEIN-Gases und für ihre Wechselwirkungen mit Lichtquanten untersucht (JORDAN). Diese Elementarprozesse würden nämlich die EINSTEINSCHEN Geschwindigkeitsverteilung stören (und allmählich in die MAXWELLSCHEN überführen), wenn für sie auch jetzt noch das Massenwirkungsgesetz gültig wäre. Statt der einfachen Proportionalität der Reaktionswahrscheinlichkeiten mit den Konzentrationen der reagierenden materiellen Teilchen muß man also ein abgeändertes Wahrscheinlichkeitsgesetz einführen; und man bekommt in der Tat statistisches Gleichgewicht gemäß der EINSTEINSCHEN Geschwindigkeitsverteilung, wenn man auch bezüglich dieser Reaktionshäufigkeiten eine vollständige Analogie der materiellen Korpuskeln zu den Lichtquanten annimmt.

EINSTEIN hat ferner den Wellencharakter, den die materielle Strahlung in seiner Gastheorie erhält, durch eine Untersuchung der Dichteschwankungen für diese Gastheorie nachgewiesen. Aber bevor wir diesen Punkt besprechen, müssen wir uns der DE BROGLIESCHEN Entdeckung zuwenden.

**8. De Brogliesche Wellen.** L. DE BROGLIE hatte gleichfalls den Gedanken der Lichtquantenhypothese umgekehrt zu der Annahme, daß auch bewegte materielle Korpuskeln einen Wellencharakter trügen; und er hat, wie man weiß, das Verdienst, die quantitative Beziehung zwischen Masse und Geschwindigkeit der Teilchen einerseits und Frequenz und

<sup>1</sup> Man hat dann nicht nach der wahrscheinlichsten Verteilung bei gegebener Gesamtenergie und gegebener Teilchenanzahl zu fragen, sondern nur bei gegebener Gesamtenergie, und bekommt statt  $\frac{1}{e^{\alpha(T) + \frac{mv^2}{2kT}} - 1}$  in voller Analogie zum Lichtquantengase  $\frac{1}{e^{\frac{E}{kT}} - 1}$ , wenn  $E$  die Energie der fraglichen Teilchen (einschließlich Ruhenergie  $mc^2$ ) ist.

<sup>2</sup> Natürlich immer mit denjenigen Modifikationen, die der „Entartung“ der Gase entsprechen.

Phasengeschwindigkeit der Welle andererseits aufgefunden zu haben (1922). Seine Gleichungen lauten

$$E = h\nu; \quad I = \frac{h\nu}{V}. \quad (13)$$

Darin sind  $E$ ,  $I$  Energie und Impuls des Teilchens;  $\nu$ ,  $V$  sind Frequenz und Phasengeschwindigkeit der zugeordneten ebenen Welle, die in derselben Richtung wie das Teilchen läuft. Im Fall des Lichtes ist  $V = c$ . DE BROGLIES wesentlichster Gesichtspunkt zur Begründung der Gleichungen (13) war dieser: sie müssen, wenn sie vernünftig sein sollen, invariant sein im Sinne der speziellen Relativitätstheorie, also unabhängig vom Koordinatensystem des Beobachters. Von einem anders bewegten Koordinatensystem aus gesehen hat das Teilchen andere Werte  $E'$ ,  $I'$  von Energie und Impuls, und die Welle andere  $\nu'$ ,  $V'$ ; und zwischen diesen vier Größen müssen automatisch wiederum die Gleichungen (13) bestehen. Daß diese Invarianz für den Spezialfall der Lichtquanten wirklich besteht, ist wohl zuerst von BOTHE vor längeren Jahren ausgesprochen<sup>1</sup>. Aber auch die allgemeinen DE BROGLIESchen Gleichungen (13) genügen wirklich dem Relativitätsprinzip<sup>2</sup>.

Bekanntlich sind die diesen Wellen entsprechenden Interferenzeffekte in letzter Zeit Gegenstand vieler Experimente gewesen. An freien Elektronen, die wegen ihrer kleinen Ruhmasse verhältnismäßig besonders langwellige DE BROGLIE-Strahlung darstellen, lassen sich entsprechende Beugungseffekte in sehr klarer und eindrucksvoller Weise zeigen.

Eine theoretische Stütze der DE BROGLIESchen Hypothese kann aus einer auch an und für sich sehr lehrreichen Betrachtung von DUANE (1923) gewonnen werden, die in ihrer von H. A. COMPTON herrührenden Ausgestaltung folgendermaßen zu erläutern ist. Wenn ein unendlich ausgedehntes und völlig regelmäßiges Beugungsgitter sich in seiner Ebene senkrecht zu den Gitterstrichen bewegt, so ist das offenbar gewissermaßen eine periodische Bewegung, und sie kann in der aus der Atomtheorie bekannten Weise gequantelt werden. Lassen wir nun ein korpuskulares Lichtquant mit dem Gitter zusammenstoßen, so wird sich dabei ein Quantensprung des Gitters ergeben. Dabei kann das gequantelte Gitter aber nur bestimmte diskrete Impulsänderungen erleiden, und

<sup>1</sup> Implizit ist es auch in einer Untersuchung von SCHRÖDINGER über die relativistische Invarianz der BOHRschen Frequenzbedingung bei Annahme von Rückstößen  $h\nu/c$  enthalten.

<sup>2</sup> Ist etwa  $\cos 2\pi(k_1x + k_2y + k_3z - k_4 \cdot ct)$  die invariante Wellenamplitude, worin  $x, y, z, ict$  ein Vierervektor ist, so wird auch  $k_1, k_2, k_3, ik_4$  ein Vierervektor; da nun auch  $\Gamma_x, \Gamma_y, \Gamma_z, \frac{iE}{c}$  ein Vierervektor ist ( $\Gamma_x$  usw. Impulskomponenten), so sind die mit (13) übereinstimmenden Gleichungen

$$\Gamma_x = hk_1, \quad \Gamma_y = hk_2, \quad \Gamma_z = hk_3, \quad E = hk_4c$$

invariant.

infolgedessen gibt es nach dem Impulssatz nur eine Reihe diskret verschiedener Richtungen, in welche das Lichtquant zurückgeworfen werden kann. Und nun zeigt sich: Aus der Annahme eines Impulses  $h\nu/c$  für das Lichtquant folgen so genau dieselben Reflexionsmöglichkeiten, wie aus der klassischen Wellentheorie. Man sieht sehr schön aus dieser Betrachtung, wie die in der klassischen Vorstellungswelt bestehende Kluft zwischen den so völlig verschiedenen Dingen: Korpuskeln und Wellen, sich auszugleichen beginnt, sobald man die charakteristischen quantentheoretischen Begriffe einführt. EHRENFEST und EPSTEIN konnten übrigens eine überraschend große Ausbau- und Leistungsfähigkeit der DUANESchen Auffassungsweise nachweisen.

Man kann sie auch zu einer Herleitung der DE BROGLIESchen Wellenzuordnung zu materiellen Korpuskeln benutzen. Denn, wenn überhaupt der Grundgedanke der DUANESchen Betrachtung ernst genommen werden soll, dann kann ja auch bei der Reflexion eines materiellen Teilchens statt eines Lichtquants das Gitter nur die quantentheoretisch erlaubten Impulsänderungen erleiden. Man findet dann (JORDAN): auch das materielle Teilchen verhält sich hinsichtlich der Reflexionsmöglichkeiten genau wie eine klassische Welle, und zwar wie eine Welle der DE BROGLIESchen Wellenlänge.

Hat man sich übrigens einmal entschlossen, in wenigstens einem speziellen Fall eine Energie mit einer Frequenz durch die Gleichung  $E = h\nu$  zu verknüpfen, so hat man schon gar keine Möglichkeit mehr, der Folgerung zu entgehen, daß diese Verknüpfung universelle Bedeutung haben muß. Gerade die Annahme einer universellen Zuordnung von Korpuskeln und Wellen in der DE BROGLIESchen Form, und nur diese Annahme macht es nämlich möglich, eine Übereinstimmung zu erzielen zwischen den Folgerungen, die sich einerseits, wenn man sich an die Korpuskularvorstellung hält, aus dem Energie-Impulssatz ergeben, und denen, die man andererseits aus der Vorstellung interferierender Wellen erhält.

Als Beispiel hierfür mag an das gewöhnliche Brechungsgesetz erinnert werden: In der zweidimensionalen Ebene sei die  $x$ -Achse die Grenze zweier homogener Medien von verschiedenem Brechungsindex. Sind  $n_1, n_2$  die beiden Brechungsindizes, so sind in den beiden Medien die Wellenlängen  $\lambda_1, \lambda_2$  und die Phasengeschwindigkeiten  $V_1, V_2$  einer Lichtwelle von der Frequenz  $\nu$  (die in beiden Medien gleich bleibt) gleich

$$\lambda_1 = \frac{c}{n_1 \cdot \nu}, \quad \lambda_2 = \frac{c}{n_2 \cdot \nu}; \quad V_1 = \frac{c}{n_1}, \quad V_2 = \frac{c}{n_2}. \quad (14)$$

Hat nun ein entsprechendes Lichtquant  $h\nu$  die Impulskomponenten  $p_{1x}, p_{1y}$  bzw.  $p_{2x}, p_{2y}$  beim Durchfliegen der beiden Medien, so wird (gemäß DE BROGLIE)

$$\sqrt{p_{1x}^2 + p_{1y}^2} = \frac{h\nu}{V_1}, \quad \sqrt{p_{2x}^2 + p_{2y}^2} = \frac{h\nu}{V_2}; \quad (15)$$

und außerdem bleibt beim Durchqueren der Grenzfläche die tangentielle Komponente des Impulses ungeändert:  $p_{1x} = p_{2x}$ . Also gilt die Proportion:

$$\frac{p_{1x}}{\sqrt{p_{1x}^2 + p_{1y}^2}} : \frac{p_{2x}}{\sqrt{p_{2x}^2 + p_{2y}^2}} = V_1 : V_2 = n_2 : n_1. \quad (16)$$

Das ist das SNELLIUSSCHE Brechungsgesetz. Man sieht aus dieser seit langem bekannten<sup>1</sup> Ableitung, wie man die sonst an das HUYGENSSCHE Prinzip angeknüpfte Begründung auch in korpuskularer Weise einkleiden kann. Wenn man nun aber diese beiden verschiedenen Ableitungsweisen genauer miteinander vergleicht, so sieht man bald, daß es gar nicht *merkwürdig* ist, daß beidemal dasselbe herauskommt. Denn trotz des weiten Unterschiedes der anschaulichen Unterlagen beider Überlegungen ist es im wesentlichen doch die gleiche geometrische Konstruktion, die in beiden Fällen ausgeführt wird.

Man kann viele andere Beispiele angeben, bei denen sich ähnliche Verhältnisse vorfinden. Das Bemerkenswerteste ist vielleicht der COMPTON-Effekt, für welchen SCHRÖDINGER ausführlich erläutert hat, wie man die Frequenzverschiebung ohne explizite Heranziehung korpuskularer Begriffe verstehen kann, indem man die Möglichkeiten interferenzmäßiger Wechselwirkungen zwischen Licht- und DE BROGLIE-Wellen untersucht. Allgemein kann man sagen, daß eine ganz durchgängige und einheitliche Analogie besteht zwischen den einfachen Additionsregeln von Energien und Impulsen (Erhaltungssätze) und den elementaren interferenzmäßigen Kombinationsgesetzen von Frequenzen und Wellenlängen. Voraussetzung dafür ist jedoch, wie gesagt, die *universelle* Annahme der DE BROGLIESCHEN Zuordnungsgleichungen, nachdem sie einmal für den Spezialfall der Lichtquanten angenommen waren.

Die DE BROGLIESCHE Arbeit enthielt außer dieser quantitativen Fassung der Zuordnung von Wellen und Korpuskeln noch eine Feststellung, die zwar schon lange Zeit vorher von HAMILTON gemacht war, die aber jetzt für die Quantentheorie von großer Wichtigkeit werden sollte. Betrachten wir den Verlauf von Lichtwellen, deren Wellenlänge sehr klein ist gegen die Abmessungen der ihnen in den Weg gestellten Hindernisse usw., so können wir ganz absehen von der Wellenstruktur des Lichtes; wir können geometrische Optik statt Wellenoptik treiben. Die mathematische Methode der höheren geometrischen Optik ist nun aber formal ganz dieselbe wie die sogenannte HAMILTON-JACOBISCHE Theorie der klassischen Punktmechanik. Historisch ist übrigens die HAMILTON-JACOBISCHE Theorie der Mechanik von HAMILTON gerade auf Grund dieser Analogie begründet worden; doch war die Analogie lange Zeit ziemlich vergessen und ist von DE BROGLIE unabhängig wiedergefunden.

<sup>1</sup> Leider weiß ich nicht anzugeben, von wem diese (schon vor DE BROGLIE ausgeführte) Überlegung mitgeteilt wurde.

Es liegt nahe, diese Tatsachen nun mit dem Problem der Materiewellen in Zusammenhang zu bringen, und DE BROGLIE und besonders SCHRÖDINGER haben der Sache folgende Wendung gegeben: Stellt man sich einmal auf den Boden einer radikalen Wellentheorie der Materie, so kann man trotzdem ohne weiteres verstehen, daß die „Bahnen“ der materiellen Korpuskeln in dem wohlbekannten Umfange nach der klassischen Mechanik ohne Rücksicht auf ihre Wellennatur berechnet werden können. Man hat hier nämlich einfach die „geometrische Optik“ der DE BROGLIE-Wellen; die „Bahnen“ sind die „Strahlen“ in optischer Ausdrucksweise. Danach ist es aber nur noch ein Schritt zu der bekannten These, daß die exakte Quantenmechanik der Atome sich zur klassischen Mechanik genau so verhalte wie die Wellenoptik zur Strahlenoptik. Diese Auffassung, die SCHRÖDINGER zu seiner großen Entdeckung geleitet hat, vermag in der Tat ein ausgedehntes Gebiet quantenmechanischer Gesetzmäßigkeiten anschaulich zu machen. Wir kommen bald eingehend darauf zurück. Aber schon an dieser Stelle wollen wir uns an Hand des früher Besprochenen klar zu machen suchen, wie weit die Tragweite dieser These reichen kann. Es ist nun von vornherein gewiß, daß sie keineswegs die eigentliche Lösung des Quantenproblems enthalten kann. Denn die ganze Lichtquantenhypothese ist ja gerade deshalb entwickelt worden, weil die klassische Wellentheorie eben unzureichend zur Beschreibung der Lichtstrahlung war. Wenn wir jetzt auch sehen, daß die materielle Strahlung ähnlich dem Licht Interferenzerscheinungen zeigt, so werden wir doch nicht zweifeln können, daß die klassische Wellentheorie zur Beschreibung der materiellen Strahlung ebensowohl grundsätzlich unzulänglich ist, wie zur Beschreibung des Lichtes.

**9. De Brogliesche Wellen und Einsteinsche Gastheorie.** EINSTEIN erkannte nun, daß die DE BROGLIESche Wellenzuordnung gerade die explizite Formulierung des schon durch seine Gastheorie implizit den materiellen Teilchen zugeschriebenen Wellencharakters gab. Das zeigte sich nämlich bei der Untersuchung der Dichteschwankungen des EINSTEIN-Gases, auf die wir schon oben hingedeutet haben. Man kann, wenn man nur die aus der EINSTEINSchen Theorie folgende Abänderung der MAXWELLSchen Geschwindigkeitsverteilung als gegeben annimmt, wieder thermodynamisch z. B. das mittlere Schwankungsquadrat der Gasmenge in einem Teilvolum eines größeren Gasraumes berechnen, und man findet eine Formel, die ganz analog ist der Formel (5) beim Strahlungshohlraum: der erste Summand, der bei nichtentartetem Gase allein in Betracht kommt, ist derselbe, wie das ganze Schwankungsquadrat für ein klassisches ideales Gas; der zweite Summand, der bei sehr großer „Strahlungsdichte“ der materiellen Strahlung völlig das Übergewicht gewinnt, ist andererseits dasselbe wie das ganze Schwankungsquadrat für einen Hohlraum, in welchem sich ein ganz klassisch funktionierendes Schwingungsfeld mit Frequenzen und Wellenlängen entsprechend den



DE BROGLIESchen Gleichungen befindet. Wir haben also wirklich, wenn die EINSTEINSche Gastheorie zutreffend ist (wir werden später noch besprechen, in welchem Umfang das nach dem heutigen Stande unserer Einsicht anzunehmen ist), beim materiellen Gase genau dieselbe Lage wie beim Strahlungshohlraum: *Weder* die klassische Korpuskelvorstellung, *noch* die klassische Wellenvorstellung gibt wirklich das Richtige.

Man kann nun auch die EINSTEINSche Gastheorie, wie unabhängig von SCHRÖDINGER und von BORN-HEISENBERG-JORDAN erläutert wurde, in einer Form darstellen, die der obigen DEBYESchen Darstellung der Theorie des Strahlungshohlraumes analog ist<sup>1</sup>; dabei gewinnt man auch ein Verständnis für die merkwürdige statistische Hypothese der BOSE-EINSTEINSchen Theorie. Man kann nämlich zunächst sowohl für den Strahlungshohlraum, als auch für das EINSTEIN-Gas feststellen, daß auf Grund der Gleichungen (13) die Anzahl der „Zellen“ des Phasenraumes, die zu einem Frequenzbereich  $\nu, \nu + \Delta\nu$  gehören, gleich der Anzahl der zu diesem Frequenzbereich gehörigen Eigenschwingungen ist. Man kann deshalb gewissermaßen eine Übersetzung der Korpuskularstatistik in eine Statistik gequantelter Eigenschwingungen ausführen durch folgende Übertragung:

$$\begin{array}{l} \text{„Zelle“} \rightarrow \text{„Eigenschwingung“;} \\ \left. \begin{array}{l} \text{„Anzahl von Teilchen} \\ \text{in der Zelle“} \end{array} \right\} \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{„Quantenzahl der gequantelten} \\ \text{Eigenschwingung“} \end{array} \right. \end{array}$$

Nun ist es, wenn wir das gequantelte Wellenfeld betrachten, ganz naturgemäß, jeden gleichwahrscheinlichen Zustand zu kennzeichnen durch Angabe der Quantenzahlen aller einzelnen Eigenschwingungen. Dies ist aber genau die BOSE-EINSTEINSche Festsetzung, ausgedrückt in der übertragenen Terminologie.

Natürlich muß man sich darüber klar sein, daß hiermit zunächst doch nur eine ganz formale Ähnlichkeit zwischen der DEBYESchen Vorstellung (bzw. der auf die DE BROGLIESchen Wellen verallgemeinerten DEBYESchen Vorstellung) einerseits und der BOSE-EINSTEINSchen Korpuskulartheorie andererseits aufgewiesen ist. Die Reziprozität dieser beiden Betrachtungsweisen, die sich in der Möglichkeit einer Übersetzung der einen Theorie in die andere durch bloße Änderung einiger Wörter zeigt, kann doch nicht hinweghelfen über die tiefgehende Verschiedenheit der beiderseits zugrunde liegenden Modellvorstellungen. Erst die Anwendung quantenmechanischer Begriffsbildungen ermöglicht es, in der formalen Ähnlichkeit eine innere Gleichwertigkeit nachzuweisen, und beide Vorstellungsbilder als gleichberechtigte Seiten einer einzigen und einheitlichen Sache zu erkennen.

<sup>1</sup> Ich möchte bei dieser Gelegenheit gern hervorheben, daß die in der Arbeit von BORN, HEISENBERG und mir an der DEBYESchen Betrachtung geübte Kritik auf einem Mißverständnis beruhte.

#### IV. Einfluß der Lichtquantenhypothese auf die Entwicklung der Quantenmechanik.

10. Schrödingersche Wellen. Die hervorragende Bedeutung, welche die DE BROGLIESchen Gedanken dadurch gewonnen haben, daß sie für SCHRÖDINGER den Ausgangspunkt seiner Entdeckungen lieferten, ist heute so allgemein bekannt, daß wir in den folgenden Erörterungen den *sachlichen* Zusammenhang der SCHRÖDINGERSchen Theorie mit der Lichtquantenhypothese in den Vordergrund stellen dürfen, wobei wir die *historischen* Verhältnisse nur soweit berühren wollen, wie zur Erläuterung dienlich scheint.

Denken wir zunächst zurück an die frühere Betrachtung über die Quantendynamik des einzelnen Lichtquants: Wir sahen, daß die rein klassische Wellentheorie den mathematischen Formalismus zur exakten Behandlung dieses Problems lieferte; nur die Interpretation der Formeln war in diesem Falle ganz anders als im Falle der gewöhnlichen Lichttheorie, welche den ersten Anlaß zur Ausbildung der mathematischen Wellentheorie gegeben hatte<sup>1</sup>. Das EINSTEINSche Axiom von der Ähnlichkeit zwischen Licht und materieller Strahlung muß deshalb zu folgender Vermutung führen. Für die Quantenmechanik eines *einzigsten* Massenpunktes wird man eine exakte Formulierung geben können, indem man ein geeignetes klassisch funktionierendes Wellenfeld einführt. DE BROGLIE hatte gezeigt, wie die fraglichen Wellen beschaffen sein müssen im Falle eines kräftefrei bewegten Teilchens. SCHRÖDINGER stellte sich die schwierigere Aufgabe, für einen Massenpunkt, der sich in einem Kraftfeld befindet, die exakte Konstruktion der sein Verhalten bestimmenden Wellen auszuführen. Die HAMILTON-DE BROGLIESche Analogie der klassischen Punktmechanik zur geometrischen Optik gab bestimmte Anhaltspunkte für dieses von SCHRÖDINGER in Angriff genommene Problem: Die Wellentheorie mußte eben so formuliert werden, daß im Grenzfall der geometrischen Optik die klassischen Teilchenbahnen herauskamen.

Das waren (im wesentlichen) die Unterlagen, von denen SCHRÖDINGER ausging; und bekanntlich gelang es ihm wirklich, die Lösung dieses großen Problems zu erreichen. Sein Ergebnis ist folgendes: Sei  $U(x, y, z)$  die potentielle Energie und  $m$  die Masse des Teilchens; dann

<sup>1</sup> Es gibt schon in der klassischen Physik Beispiele dafür, daß ein und derselbe mathematische Formalismus in inhaltlich ganz verschiedenen Theorien auftreten kann. So kommt z. B. die Gleichung  $\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = 0$  sowohl in der Potentialtheorie, als auch in der Theorie der Wärmeleitung vor, und beidemal können daraus dieselben mathematischen Folgerungen gezogen werden. Ganz verschieden ist jedoch in beiden Fällen die physikalische Interpretation der mathematischen Theorie.

hat das zugehörige Schwingungsfeld eine (komplexe) Amplitude  $\psi$ , die der Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \cdot \frac{1}{2m} \cdot \Delta \psi + U(x, y, z) \cdot \psi + \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0 \quad (17)$$

genügt<sup>1</sup>.

Die allgemeinste Lösung der Gleichung (17) kann dargestellt werden als eine Superposition spezieller Lösungen, welche einzeln die Form

$$\varphi(x, y, z, t) = \varphi(x, y, z) \cdot e^{-2\pi i \nu t} \quad (18)$$

besitzen, also zeitlich rein harmonisch (im komplexen Sinne) schwingen. Für den räumlichen Amplitudenfaktor  $\varphi(x, y, z)$  ergibt sich die Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \cdot \frac{1}{2m} \Delta \varphi + U \cdot \varphi = W \cdot \varphi; \quad W = \hbar \nu. \quad (19)$$

Diejenigen (stets reellen) Werte  $W = \hbar \nu$ , für welche eine der Natur des Problems entsprechende (d. h. nicht singular unendlich werdende und gewissen „Randbedingungen“ genügende) Lösung  $\varphi$  von (19) existiert, nennen die Mathematiker „Eigenwerte“ der Gleichung (19); die zugehörigen Lösungen  $\varphi$  heißen „Eigenfunktionen“.

Analog den Verhältnissen bei den DE BROGLIESchen Wellen haben diese Eigenwerte, also diese mit  $\hbar$  multiplizierten Frequenzen der SCHRÖDINGER-Wellen, eine einfache und wichtige physikalische Bedeutung: Sie sind die Energien zu den verschiedenen „stationären Zuständen“, welche der im Kraftfeld  $U(x, y, z)$  bewegte Massenpunkt nach der Quantentheorie annehmen kann.

Diese Ansätze sind, wie man weiß, durch die Erfahrung (in dem zu erwartenden Umfang) aufs beste bestätigt worden. Offenbar sind sie nichts anderes, als die folgerichtige Fortentwicklung der implizit in der Lichtquantenhypothese enthaltenen Gedanken: Die rückblickende Betrachtung läßt in der Entwicklung vom ersten Ansatz der EINSTEINschen Lichtquantenhypothese bis zur SCHRÖDINGERSchen Wellenmechanik eine vollkommene logische Zwangsläufigkeit erkennen.

Ebenso zwangsläufig ergibt sich die physikalische Deutung der Funktionen  $\psi$  oder  $\varphi$ . Die Gleichung (17) besitzt, wie gesagt, für einen einzigen bewegten Massenpunkt eine ähnliche Bedeutung, wie die MAXWELLSchen Gleichungen für ein einziges Lichtquant. Wir konnten aus den MAXWELLSchen Gleichungen die Wahrscheinlichkeit dafür entnehmen, daß das einzelne Lichtquant, mit dem wir experimentieren, an einer gewissen Stelle aufzufangen ist; und wir entnehmen aus der Funktion  $\psi$  entsprechend die Wahrscheinlichkeit, daß der Massenpunkt, mit dem wir Versuche machen, an einem gewissen Orte aufzufinden ist. (Sie ist proportional dem quadrierten Absolutwert  $|\psi|^2$  von  $\psi$  an dem betreffenden

<sup>1</sup> Mit  $\Delta$  wird der Operator  $\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$  bezeichnet.

Orte.) Diese Deutung von  $\psi$ , die sich ganz zwangsläufig aus der Analogie zur Lichtquantendynamik ergibt, ist besonders von BORN geklärt worden. In enger Verbindung damit steht die zuerst von PAULI ausgesprochene Deutung der einzelnen Eigenfunktionen  $\varphi$ : Weiß man, daß das Atom sich gerade im  $n$ -ten Quantenzustand befindet — der Annahme einer bestimmt definierten Energie des Atoms entspricht die Darstellung durch eine rein harmonische Welle, also eine einzelne Eigenschwingung — so ist  $|\varphi_n|^2 dx dy dz$  die Wahrscheinlichkeit dafür, daß bei einem geeigneten Experiment das bewegte Teilchen im Raumelement  $dx dy dz$  aufgefunden wird. (Dabei ist  $\varphi_n$  die zum  $n$ -ten Zustand gehörige Eigenfunktion.) Was für Experimente hier in Frage kommen, wird später noch zu besprechen sein.

Es ist schon früher betont worden, daß die Möglichkeit, gewisse quantenmechanische Eigenschaften der materiellen Korpuskeln exakt aus der Vorstellung klassischer Wellen abzuleiten, keineswegs als ein Beweis dafür angesehen werden kann, daß mit Hilfe der Wellenvorstellung eine Rückkehr zu rein klassischen Begriffen durchzuführen sei. Die soeben ausgeführte Analyse des Grundgedankens der SCHRÖDINGERSchen Theorie sollte deutlich machen, daß die SCHRÖDINGERSche Entdeckung wirklich nichts anderes bedeutet, als die Sicherstellung einer weitgehenden Analogie von Lichtquanten und materiellen Teilchen; und daß demnach die Brauchbarkeit klassischer Wellen für die Beschreibung der Materie nur in demjenigen Umfange nachgewiesen ist, in welchem sie auch für das Licht besteht. Wir wissen aber — wenn es noch einmal gesagt werden darf — daß beim Licht die Brauchbarkeit der klassischen Wellentheorie durchaus begrenzt (im Grunde sogar sehr eng begrenzt) ist. Wenn wir jetzt also glauben wollten, daß die Materiewellen rein klassisch funktionieren, so würde das bedeuten, daß wir uns von jetzt ab entschließen, die Analogie zwischen Licht und Materie ausdrücklich abzuleugnen.

Es würde aber schwerlich Aussicht bestehen, auf diese Weise der vorliegenden Schwierigkeiten Herr zu werden. Denken wir an die Analogie von klassischer Mechanik und geometrischer Optik — die mechanischen Bahnkurven stimmen mathematisch exakt überein mit den Strahlen eines Wellenfeldes — so darf nicht vergessen werden, daß trotz dieser Übereinstimmung der mathematischen Gesetze eine vollständige inhaltliche Verschiedenheit der beiden Theorien besteht. (Ein solches Verhältnis hatten wir ja schon an anderen Beispielen beobachtet.) In der Mechanik eines Massenpunktes gibt es nicht nur Bahnkurven, sondern es gibt eben auch den Massenpunkt selbst, und es besteht die Möglichkeit, diesen aus seiner Bahnkurve heraus abzufangen. Dafür bietet aber die klassische geometrische Optik kein Analogon. Es könnte nur durch neue besondere Zusatzannahmen eine rein klassische Theorie der Materie in Anlehnung an SCHRÖDINGERS Wellenmechanik versucht werden; aber ein solcher Versuch könnte von vornherein gewiß nicht aus-

sichtsreicher erscheinen als die vielen vergeblichen Versuche zu einer analogen Formulierung der Lichtquantentheorie. Es ist danach wiederum nur ein Ausdruck des Vertrauens zu der EINSTEINSCHEN These der Analogie von Licht und Materie, wenn man auch im Falle der Materiewellen dazu übergeht, den statistischen Zusammenhang zwischen SCHRÖDINGER-Wellen und Ortsbestimmungen des Teilchens als eine Gesetzmäßigkeit zu betrachten, die nicht erklärt, sondern einfach hingenommen werden muß.

**11. Wellenmechanik und Matrizen­theorie.** Die physikalischen Größen, die sich unmittelbar aus der SCHRÖDINGERSCHEN Theorie ergaben — Energieeigenwerte  $W$  und Ortswahrscheinlichkeiten  $|\psi|^2$  — sind nur ein Teil von dem, was man wissen will. Halten wir uns zunächst an das Beispiel eines Atoms, so sind es hauptsächlich die Wahrscheinlichkeiten der verschiedenen, mit Strahlungsreaktionen verknüpften Übergangsprozesse, über die wir uns weiterhin unterrichten wollen.

Man kann diese Fragen in unmittelbarer Anknüpfung an die SCHRÖDINGERSCHEN Ansätze behandeln, indem man gleichzeitig von den charakteristischen Begriffen der Quantentheorie (unstetige Übergänge usw.) sinngemäß Gebrauch macht (KLEIN, GORDON); und man kommt dann zu einer Ableitung der von BOHR und EINSTEIN angegebenen Emissions- und Absorptionsgesetze (sowie ferner der korrespondenzmäßig erschlossenen Dispersionsformeln und der Intensitätsformel der COMPTON-Streuung)<sup>1</sup>. Aber in der wirklichen historischen Entwicklung sind diese Fragen nicht unmittelbar durch die weitere Verfolgung der SCHRÖDINGERSCHEN Begriffe beantwortet worden, sondern durch die gleichzeitige Entwicklung einer anderen unabhängigen Theorie, mit welcher dann die Wellenmechanik auf einfache Weise in Verbindung gesetzt werden konnte derart, daß beide Theorien nur als verschiedene Darstellungen derselben Sache erschienen. Diese Dinge sind heute wohl so allgemein bekannt, daß hier einige kurze Bemerkungen dazu genügen werden.

Eine klassische periodische Bewegung kann nach FOURIER als eine Überlagerung einzelner rein harmonischer Bewegungen dargestellt werden. Die elektromagnetische Ausstrahlung einer klassisch bewegten Punktladung würde uns durch die Intensitäten der einzelnen harmonischen Teilstrahlungen die Amplituden der einzelnen harmonischen Bewegungskomponenten des Massenpunktes erkennen lassen. Wir könnten nach der klassischen Theorie ferner aus Dispersionsexperimenten die Phasenbeziehungen zwischen den verschiedenen harmonischen Bewegungskomponenten der Punktladung bestimmen; und so wären wir im-

<sup>1</sup> Vollständig andere Folgerungen ergeben sich jedoch, wenn man unter Vermeidung quantentheoretischer Unstetigkeiten eine quasiklassische Funktionsweise der SCHRÖDINGER-Wellen annimmt. Ausführliche Beispiele dazu sind von JOOS durchgerechnet.

stande, den exakten Bewegungsverlauf aus den Strahlungswirkungen des Teilchens zu erschließen. Ganz ähnlich liegen nun die Dinge bei den Elektronenbewegungen in einem wirklichen Atom. Hier entsprechen gleichfalls die Emissions- oder Absorptionsstärken für die einzelnen Atomfrequenzen den harmonischen Komponenten der „Bewegung“ der Elektronen im Atom; und man kann wiederum (während die Emissionsintensitäten nur die Absolutwerte der harmonischen Bewegungskomponenten erkennen lassen) aus Dispersionsexperimenten die Phasenbeziehungen zwischen diesen harmonischen Partialschwingungen ersehen. Freilich ist es nicht möglich, diese harmonischen Partialschwingungen zu „Bahnen“ der Elektronen im Sinne der klassischen Kinematik zusammenzufassen; das geht deshalb nicht, weil sie nicht, wie im klassischen Grenzfall, als Bewegungskomponenten in einem bestimmten Atomzustand gedeutet werden können, sondern eben in der durch die  $h\nu$ -Beziehung gekennzeichneten Weise den verschiedenen Übergangsmöglichkeiten des Atoms zugeordnet sind. Trotz dieser Verschiedenheit bleiben jedoch, wie von BOHR in seinem Korrespondenzprinzip ausgesprochen wurde, enge formale Ähnlichkeiten zwischen den klassischen und den quantenmechanischen FOURIER-Komponenten einer Bewegung bestehen; und nachdem diese Ähnlichkeiten an mancherlei Beispielen untersucht und quantitativ formuliert worden war, gelang es endlich HEISENBERG und den an ihn anknüpfenden Verfassern, zu zeigen, wie man diese Verwandtschaft dazu benutzen kann, um eine exakte Formulierung der quantenmechanischen Bewegungsgesetze zu gewinnen, durch welche die Zustandsenergien und die Übergangswahrscheinlichkeiten bei Strahlungsreaktionen vollständig bestimmt werden.

Es zeigt sich, daß den so formulierten quantenmechanischen Gesetzen mathematisch ein Eigenwertproblem zugrunde liegt (BORN-HEISENBERG-JORDAN); und man erkannte dann, daß dies Eigenwertproblem mathematisch äquivalent ist mit dem Eigenwertproblem der SCHRÖDINGERSchen Wellenmechanik (SCHRÖDINGER, ECKART, PAULI): Man bekommt *dieselben* Energiewerte aus der Wellenmechanik und aus der Matrizenmechanik; und man kann diejenigen Größen, welche nach der Matrizenmechanik die Übergangswahrscheinlichkeiten bestimmen, auch aus den SCHRÖDINGERSchen Eigenfunktionen berechnen.

Es ist aber wichtig, sich klar zu machen, daß die „FOURIER-Komponenten“ oder „Matrizelemente“  $q(nm)$  der Matrizenmechanik, obwohl sie historisch von den Übergangswahrscheinlichkeiten ausgehend eingeführt wurden, und obwohl ihr Zusammenhang mit den Übergangswahrscheinlichkeiten besonders gut zu ihrer Veranschaulichung geeignet ist — daß diese  $q(nm)$  doch in sachlicher Beziehung ursprünglich nicht unmittelbar und notwendig die Bedeutung von Übergangswahrscheinlichkeiten besitzen. Man soll vielmehr in ihnen zunächst nichts anderes sehen, als eben rein *kinematische* Größen, welche die notwendige Ver-

allgemeinerung des klassischen Bewegungsbegriffs enthalten. Sie können deshalb auch in solchen Fällen definiert werden, wo von einer elektromagnetischen Ausstrahlung oder Ähnlichem keine Rede ist<sup>1</sup>.

Ein von den Strahlungsreaktionen unabhängiger Weg zu einer physikalischen Interpretation der  $q(nm)$  ergibt sich z. B. so: Der zeitliche Mittelwert der Größe  $q$  mit dem Matrixschema  $(q^{(nm)})$  für ein im  $n$ -ten Quantenzustand befindliches Atom ist das  $n$ -te Diagonalelement  $q^{(nn)}$  der Matrix. Bildet man nun aus der Matrix zu  $q$  die Matrizen für  $q^2$ ,  $q^3$ , . . . ,  $q^s$ , . . . , so kann man entsprechend auch die Zeitmittelwerte aller dieser Potenzen von  $q$  erhalten<sup>2</sup>. Umgekehrt ist aber durch diese Zeitmittelwerte auch die ganze Matrix  $q$  im Wesentlichen bestimmt. Wir finden hier einen neuen Zusammenhang zwischen der SCHRÖDINGERSchen und der Matrizenmechanik; und es ist wieder so, daß beide Theorien zu übereinstimmenden Aussagen führen. Denn wir kennen ja aus der Wellenmechanik nach PAULI die Wahrscheinlichkeit  $|\varphi_n(q')|^2 dq'$  dafür, daß  $q$  einen Wert im Intervall  $q', q' + dq'$  besitzt, wenn das Atom im  $n$ -ten Zustand ist, und wir können danach als Mittelwert von  $q^s$  im  $n$ -ten Zustand die Größe

$$\int_{-\infty}^{+\infty} q^s \cdot |\varphi_n(q')|^2 \cdot dq' \quad (20)$$

berechnen. Der mathematische Zusammenhang zwischen Wellen- und Matrizenmechanik ist nun in der Tat derart, daß dieser Ausdruck (20) genau gleich ist dem  $n$ -ten Diagonalelement der Matrix von  $q^s$ .

**12. Neuere Entwicklungen.** Die logische Folgerichtigkeit und Zwangsläufigkeit in der Entwicklung von der Lichtquantenhypothese zur Wellenmechanik und vom Korrespondenzprinzip zur Matrizenmechanik, und dann die Übereinstimmung der auf beiden Wegen erreichten Ergebnisse, mußte von vornherein ein starkes Zutrauen zu der neuen Theorie veranlassen; es schien kaum noch überraschend, daß mit dem Fortschreiten der Anwendungen der Theorie immer neue Bestätigungen gefunden wurden. Aber man konnte andererseits nicht übersehen, daß das System der Quantenmechanik in mathematischer und begrifflicher Hinsicht noch wesentliche Unvollkommenheiten und Unvollständigkeiten aufwies. Die Begriffsbildungen, die in den vorangehenden Abschnitten besprochen wurden, sind trotz ihrer großen Tragweite doch keineswegs schon ausreichend zur Beschreibung aller der mannigfaltigen Experimente, die man mit den Atomen machen kann. Implizit enthält zwar der Formalismus der elementaren Wellen- oder Quantenmechanik schon die Antwort auf jede mögliche Frage; aber es war eben nötig, das implizit Vorhandene vollständig auszuwickeln, um alle denkbaren speziellen Fragen beantworten und das grundsätzliche Verhältnis

<sup>1</sup> Davon machen wir später Gebrauch.

<sup>2</sup> Z. B. Mittelwert von  $q^2$  für den  $n$ -ten Zustand gleich  $\sum_k q(nk)q(kn)$ .

der Theorie zu Problemen wie dem der Kausalität bestimmt erkennen zu können. Ansätze dazu (außer den früher erwähnten) ergaben sich aus Untersuchungen über den Energieaustausch in Resonanz befindlicher Atome (HEISENBERG, JORDAN). Ein gewisser Abschluß ist nach der formalen Seite hin durch die in der DIRAC-JORDANSchen Transformationstheorie gegebene statistische Formulierung der Quantenmechanik erreicht worden<sup>1</sup>. In anschaulich-physikalischer und erkenntnistheoretischer Hinsicht haben dann eine anschließende Arbeit von HEISENBERG und endlich ein Aufsatz von BOHR volle Klarheit gebracht.

Ohne hier auf Einzelheiten dieser Gedankengänge einzugehen, die uns zu weit ab von unserem Gegenstande führen würden, wollen wir wenigstens einige Punkte kurz berühren, in denen gerade die alte Problematik der Lichtquantentheorie wieder auftaucht.

Hier sind vor allem die von HEISENBERG und von BOHR untersuchten *Ungenauigkeitsregeln* zu erwähnen. Es ist nach der Quantenmechanik nicht möglich, einem korpuskularen Teilchen zugleich exakt definierte Impulse  $p_x, p_y, p_z$  und exakt definierte Ortskoordinaten  $q_x, q_y, q_z$  zuzuschreiben: Man kann die notwendigen Ungenauigkeiten  $\Delta p_x, \dots; \Delta q_x, \dots$  in der Definition der Impulse und Koordinaten niemals so klein machen, daß die Ungleichungen

$$\Delta p_x \cdot \Delta q_x > h; \Delta p_y \Delta q_y > h; \Delta p_z \Delta q_z > h \quad (21)$$

verletzt werden. Diese Tatsache, die im Rahmen der Transformationstheorie der Quantenmechanik eng mit den sogenannten Vertauschungsregeln der Matrizen für  $p_x, q_x, \dots$  zusammenhängt ( $p_x q_x - q_x p_x = \frac{h}{2\pi i}$  usw.), wird unmittelbar anschaulich aus der DE BROGLIEschen Wellenzuordnung. Denken wir nämlich an ein frei bewegtes Teilchen, so haben die zugeordneten Wellen die Eigenschaft, daß sie sich notwendig durch den ganzen Raum ausdehnen müssen, wenn Frequenz und Wellenlänge scharf definiert sein sollen (wenn die Welle rein harmonisch sein soll); wünscht man eine räumliche Begrenzung der Welle, so wird notwendig die Frequenz unscharf definiert. Man kann sogar zu dem anderen Grenzfall übergehen, daß die ganze Wellenamplitude nur in einer beliebig nahen Umgebung eines Raumpunktes von Null verschieden ist (für eine bestimmte kurze Zeit); dann besitzt aber schließlich das Wellengebilde überhaupt keine bestimmte Frequenz mehr. Die hier auftretenden „Wellenpakete“ sind (ursprünglich zu etwas anderen Zwecken) von SCHRÖDINGER in die Quantenmechanik eingeführt worden.

<sup>1</sup> Eine sehr bemerkenswerte Vervollständigung hat diese Theorie durch WEYL und v. NEUMANN erfahren, welche neben den „reinen Fällen“ die quantenmechanischen „Gemenge“ untersuchten. — WEYL hat außerdem einen sehr interessanten Ausbau der mathematischen Seite der Theorie versucht; doch kann wohl zur Zeit noch nicht sicher entschieden werden, was möglicherweise der eigentliche physikalische Sinn der WEYLSchen mathematischen Begriffsbildungen sein könnte.



Wir haben uns nun wiederholt vorgenommen, die Zuordnung von Welle und Korpuskel als etwas primär Gegebenes, nicht anderweitig Erklärbares anzusehen. Es bleibt uns danach nichts anderes übrig, als auch diese Unmöglichkeit einer gleichzeitigen scharfen Definition von Ort und Frequenz eines Wellenpaketes als Ausdruck einer analogen Eigenschaft der Korpuskeln anzusehen: die nach den DE BROGLIESchen Gleichungen bestimmte Energie eines Teilchens muß selbst unscharf definiert sein, wenn das entsprechende Wellengebilde keine scharf definierte Frequenz besitzt. Von dieser Auffassung aus erhält man durch eine einfache wellengeometrische Überlegung die Ungenauigkeitsregeln (21).

Mit dieser Anschauungsweise verstehen wir nun auch die in Absatz 9 besprochene formale Ähnlichkeit der DEBYESchen und der EINSTEIN-BOSESchen Darstellung der Hohlraumstrahlungsstatistik als eine wirkliche innere Übereinstimmung. Der Ansatz, daß die Zellengröße im Phasenraum gleich  $h^3$  sein soll, entspricht nämlich dem Umstand, daß wir *bestenfalls* die drei Ungleichungen (21) zu drei Gleichungen machen könnten: dann kämen wir ja wirklich auf Zellen vom Volum  $h^3$ . Wir können dabei aber in dem Produkte  $\Delta p_x \Delta q_x = h$  den einen Faktor noch beliebig wählen; und die DEBYESche Darstellung trifft denjenigen Grenzfall, wo die Impulse  $p_x, p_y, p_z$  scharf definiert sind, während die Orte der Lichtquanten völlig unbestimmt sind.

Es ist durchaus entscheidend, daß die Unbestimmtheit in der Definition des Ortes oder Impulses in der soeben vorgetragenen Auffassung der heutigen Quantenmechanik nicht etwa als Ausfluß irgendeiner Unvollständigkeit unserer derzeitigen Kenntnis erscheint, sondern als eine dem Geschehen selbst anhaftende Unbestimmtheit; oder, besser gesagt, als eine der Natur der Sache entsprechende Begrenztheit der Anwendbarkeit klassischer Begriffe auf die Wirklichkeit: Auch die klassische Welle besitzt ja, sobald sie sich nicht mehr gleichmäßig durch den ganzen Raum verbreitet, eine Unbestimmtheit bezüglich der Frequenz; aber darin liegt nicht eine Unbestimmtheit des physikalischen Gebildes selbst, sondern nur eine Unzulänglichkeit des Frequenzbegriffs zur exakten Beschreibung dieses Gebildes. Experimentell kann man nun auch dann, wenn zunächst der Impuls des Teilchens definiert und der Ort unbestimmt war, jederzeit einen definierten Ort des Teilchens festlegen. Man kann z. B. den Ort eines Elektrons wenigstens in einem Gedankenexperiment bestimmen, indem man es mit sehr kurzwelligem Licht (etwa  $\gamma$ -Strahlen) beleuchtet, und dann den von einem Zusammenstoß des Elektrons mit einem Lichtquant in einem geeigneten „Mikroskop“ veranlaßten Lichtblitz beobachtet. Aber man muß sich vorstellen, daß eben erst durch diese Beobachtung selbst die Ortskoordinaten des Teilchens definierte Werte *erhalten*; durch die vorangegangenen Experimente ist nur das Wahrscheinlichkeitsgesetz der Ergebnisse dieser Ortsmessungen

bestimmt. Gleichzeitig mit der Festlegung des Ortes geschieht dann eine grundsätzlich unkontrollierbare, d. h. grundsätzlich wieder nicht *definierte* Änderung des Impulses.

Wir sind mit den letzten Betrachtungen zum Probleme der Kausalität gelangt; die heutige Quantenmechanik enthält ja eine ausdrückliche Ablehnung des klassischen Determinismus. Es liegt auch hierin im Grunde nur die folgerichtige Durchführung der Ideenbildungen, zu denen die Lichtquantenhypothese von vornherein hingedrängt hatte: Unsere frühere Formulierung, daß man den statistischen Zusammenhang von Welle und Korpuskel als *ursprüngliches* Prinzip der Theorie zu betrachten habe, enthält ja im Grunde schon diese Absage an das Kausalprinzip. Die weitere Entwicklung hat diese Absage nur noch insofern bestärken können, als sie — in der Transformationstheorie und den darauf folgenden Untersuchungen — die Möglichkeit eines folgerichtigen und in sich abgeschlossenen Begriffssystems erwies, in welchem die Kausalität genau so wenig Platz hat, wie ein ruhender Äther im Begriffsgebäude der Relativitätstheorie.

Es ist sehr merkwürdig, daß trotz dieser Abwendung von der klassischen Kausalität die Quantenmechanik doch sogar in dieser Frage noch eine gewisse Übereinstimmung mit den klassischen Vorstellungen zu wahren weiß. Man kann nach der klassischen Theorie die Bewegung eines makroskopischen „Massenpunktes“ unter bekannten Kräfteinflüssen vorausberechnen, wenn man zu einer Anfangszeit seinen Ort und seine Geschwindigkeit kennt. Die Quantenmechanik behauptet nicht etwa ganz primitiv die Unrichtigkeit dieser Behauptung; sondern der Indeterminismus der Quantenmechanik kommt dadurch zustande, daß die *Voraussetzungen* dieser klassischen Behauptung im mikrophysikalischen Gebiete unerfüllbar sind (HEISENBERG).

Es sei noch ein anderer Punkt hervorgehoben, in welchem sich gleichfalls zeigt, wie die gedanklichen Härten der älteren quantentheoretischen Formulierungen durch die neuen Darstellungsweisen abgemildert werden: nämlich die un stetigen Quantensprünge eines Atoms. Aus ähnlichen Gründen wie bei Ort und Impuls sind Zeitpunkte und Energieumsetzungen von Quantensprüngen nie zugleich definiert. Die befremdliche frühere Vorstellung, daß in einem bestimmten Zeitpunkte eine bestimmte endliche Energieänderung sprunghaft stattfindet, ist also aufgegeben; und es verschwinden damit alle Fragen nach dem „Mechanismus“ dieser Quantensprünge.

Diese Beispiele beleuchten das wunderbare Verhältnis zwischen klassischer und Quantenmechanik, auf welchem ganz wesentlich der starke intellektuelle Reiz der neuen Theorie beruht, und welches man etwa in die paradoxen Worte fassen könnte, daß die beiden Theorien einerseits die größtmögliche Verschiedenheit und andererseits die größtmögliche Ähnlichkeit besitzen: Größtmögliche Verschiedenheit in den grundsätz-

lichen Auffassungen; und trotzdem eine überall sich aufdrängende formale Ähnlichkeit in allen Gesetzmäßigkeiten. Die Grundgedanken der Lichtquantenhypothese: der Dualismus von Welle und Korpuskel, die Korrespondenz von Frequenz und Energie, kennzeichnen in doppelseitiger Weise einerseits die grundsätzliche Verschiedenheit und andererseits die enge Verwandtschaft beider Theorien.

## V. Quantenmechanische Strahlungstheorie.

13. **Quantenmechanik der Strahlungsschwankungen.** Noch bevor die aus der Lichtquantenhypothese hervorgegangenen Gedankengänge in die Entwicklung der Quantenmechanik eingreifen und damit die ihnen innewohnende Fruchtbarkeit entfalten konnten, hatte umgekehrt die Matrizenmechanik den ersten erfolgreichen Vorstoß zur vollen Aufklärung des Lichtquantenproblems unternommen. Indem wir jetzt mit der Erläuterung dieser Verhältnisse beginnen, nähern wir uns bald den neuesten und schwierigsten Entwicklungen auf dem Gebiete der Quantentheorie; und es ist nötig, nicht nur für die Ausführungen dieses letzten Abschnittes selbst die besondere Aufmerksamkeit des Lesers zu erbitten, sondern auch eine sorgfältige Rückerinnerung an alles früher Gesagte.

Wir haben oben die Lichtquantenhypothese verlassen in dem Augenblick, als wir uns klar gemacht hatten, daß wir — auf Grund der klassischen Wellen — eine exakte Theorie besitzen für den Spezialfall eines einzigen Lichtquants (in Wechselwirkung mit makroskopischen optischen Instrumenten). Hernach haben wir ausführlich festgestellt, daß auch bei einem (einzigen) materiellen Teilchen Entsprechendes möglich ist. Wir haben aber noch keinerlei Antwort erhalten auf die Frage, wie man für einen Hohlraum, der mehr als ein einziges Lichtquant enthält, eine exakte Theorie geben kann.

Um den Sinn der Antwort zu verstehen, die auf diese Frage gegeben worden ist, wollen wir noch einmal die im vorigen Abschnitt besprochene Theorie der Quantenmechanik eines Massenpunktes uns vor Augen halten. Diese Theorie fand eine anschauliche Unterlage in der DE BROGLIE'schen Korrespondenz von Welle und Korpuskel und in der Analogie von klassischer Mechanik und geometrischer Optik. Aber man kann der Theorie auch eine Wendung geben, in der man sich von dieser anschaulichen Grundlage *abwendet* zugunsten einer abstrakteren Auffassungsweise; und das tut die Transformationstheorie, für welche die im Raum verteilten SCHRÖDINGER-Wellen nur ein (in keiner Weise wesentlich ausgezeichnet) Spezialfall allgemeinerer „Transformationsfunktionen“ („Wahrscheinlichkeitsamplituden“) sind, welche die statistischen Beziehungen zwischen den Ergebnissen verschiedener Experimente (Messungen) an dem Massenpunkte bestimmen. Man kann dann im Rahmen dieser Transformationstheorie mannigfach verschiedene Matrizendar-

stellungen der quantenmechanischen meßbaren Größen angeben; und wieder ein Spezialfall ist eben durch die von HEISENBERG eingeführten Matrizen gegeben.

Dem Nachteil, daß man jetzt die anschauliche Grundlage der DE BROGLIE-SCHRÖDINGERSchen Theorie verlassen hat, steht der Vorteil gegenüber, daß man einen allgemeinen, abstrakten quantenmechanischen Formalismus gewonnen hat, der nun auch auf solche Probleme angewandt werden kann, bei denen mit dem anschaulichen DE BROGLIEschen Gedanken allein nichts auszurichten ist. Und wir hatten uns ja schon früher klar gemacht, daß für das Problem der Lichtstrahlung mit mehr als einem Lichtquant oder für das Problem eines idealen Gases (von vielen Atomen) im Sinne der EINSTEINSchen Theorie keinerlei endgültige Aufklärung aus der DE BROGLIESchen Idee zu gewinnen ist; solche Probleme liegen ganz außerhalb der Reichweite dieses Gedankens. (Die DE BROGLIESchen Untersuchungen und die Einsteinsche Gastheorie führten uns ja nur zu der Erkenntnis, daß in diesen zwei Problemen *analoge Schwierigkeiten* auftreten.)

Aber es besteht nun kein Hindernis, den Formalismus der quantenmechanischen Transformationstheorie statt auf einen Massenpunkt auch einmal auf ein ganz anderes mechanisches System anzuwenden, nämlich auf das elektromagnetische Medium im Inneren eines Hohlraumes; und man kann, wie BORN, HEISENBERG und JORDAN gezeigt haben, sogar schon mit der Matrixtheorie in ihrer älteren Form ein grundsätzlich wichtiges Ergebnis gewinnen. Genau so, wie man im Falle eines Massenpunktes die Koordination  $q_x, \dots$  oder die Impulse  $p_x, \dots$ , oder die kinetische Energie, oder die potentielle Energie, oder sonst irgendeine Funktion von Koordinaten und Impulsen als Matrizen darstellt, mit Matrixelementen  $q(nm)$ , in denen  $n$  und  $m$  zwei Quantenzustände dieses Systems bedeuten, so werden jetzt beim Hohlraum z. B. die elektrische Feldstärke  $\mathfrak{E}(x, y, z)$  am Orte  $x, y, z$  im Hohlraum  $V$  oder die Energie  $E_o$  im Teilvolum  $V_o$  von  $V$  durch Matrizen

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{E}(x, y, z) &= \left( \begin{array}{c} \mathfrak{E}(x, y, z) \\ (nm) \end{array} \right) \\ E_o &= (E_o(nm)) \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

dargestellt, wo  $n, m$  je zwei stationäre Zustände des ganzen Systems (des schwingenden Hohlraums) bedeuten. Macht man dies, so unternimmt man im Grunde nur dasselbe, was bereits DEBYE im Jahre 1910 mit der Quantelung der Hohlraumeigenschwingungen versucht hatte; aber jetzt nicht mehr mit den unzulänglichen Hilfsmitteln der aus klassischen und quantentheoretischen Elementen gemischten älteren Theorie, sondern eben in exakter quantenmechanischer Form. Deshalb liefert unser Ansatz nicht nur in Übereinstimmung mit DEBYE das PLANCKSche Gesetz statt des RAYLEIGH-JEANSschen, sondern beseitigt auch die

tieferliegenden, von DEBYE unberührt gelassenen Schwierigkeiten der Strahlungstheorie.

Wir hatten uns früher schon deutlich gemacht, daß Matricelemente ( $qnm$ ) keineswegs ursprünglich die Bedeutung von Übergangswahrscheinlichkeiten mit Emission und Absorption von Strahlung besitzen müssen; es kann also keine begriffliche Schwierigkeit darin gesehen werden, daß wir jetzt  $\mathfrak{C}(x, y, z)$  und  $E_0$  durch Matrizen dargestellt haben, obwohl der Begriff der Ausstrahlungswahrscheinlichkeit hier nicht anwendbar ist. Die Bedeutung dieses Überganges zu Matrizen (1) ist eben die, daß wir den Feldgrößen  $\mathfrak{C}$ ,  $\mathfrak{H}$  und ihren Funktionen (wie z. B.  $E_0$ ) ebenso wie den Koordinaten eines schwingenden Elektrons eine veränderte *Kinematik* zuschreiben. Diese Abänderung der Kinematik macht sich *nicht* bemerkbar, wenn wir irgendwie nach Zeitmittelwerten von Lichtintensitäten fragen: dafür bekommen wir immer wieder die empirisch bestätigten Aussagen der klassischen Optik. Aber sie zeigt sich, sobald wir uns wieder mit den Schwankungen beschäftigen. Wir können z. B. durch eine Wiederholung der alten LORENTZschen Rechnung — jetzt aber mit matrisenmäßig dargestellten Wellenamplituden  $\mathfrak{C}$ ,  $\mathfrak{H}$  — den Zeitmittelwert des Quadrats  $E_0^2$  oder des Schwankungsquadrates  $(\Delta E_0)^2 = (E_0 - \bar{E}_0)^2$  interferenzmäßig berechnen. Als Ergebnis findet man dann, daß eben auf Grund der Abweichungen von der klassischen Theorie, wie sie durch den Matrizenansatz beschrieben werden, tatsächlich die oben als „zweites EINSTEINSches Schwankungsgesetz“ bezeichnete Formel herauskommt. Das ist von BORN, HEISENBERG und JORDAN gezeigt worden durch die Untersuchung eines etwas einfacheren Systems, als es der Hohlraum ist, nämlich einer eindimensionalen, idealen elastischen Saite. (Daran zeigen sich im Prinzip genau dieselben Verhältnisse.)

In zwei Punkten waren diese Ergebnisse freilich noch nicht voll befriedigend<sup>1</sup>. Erstens gab die damals angewandte Methode noch keine Möglichkeit, um auch das erste EINSTEINSche Schwankungsgesetz deduktiv abzuleiten, in welchem die Wahrscheinlichkeit gewisser extrem unwahrscheinlicher Energieverteilungen im Hohlraum bestimmt wird. Wir haben zwar oben einen Weg kennen gelernt, der im Prinzip zur Aufklärung auch dieses Punktes führen könnte: Wenn wir der Reihe nach die Zeitmittelwerte aller Potenzen  $E_0^2, E_0^3, \dots, E_0^5, \dots$  berechnen, so könnten wir daraus schließlich auch die *Wahrscheinlichkeit* für das Eintreten eines bestimmten Wertes  $E'_0$  von  $E_0$  bestimmen. Aber das ist natürlich praktisch nicht zu machen; man hat deshalb erst später, mit vermehrten Hilfsmitteln, beweisen können, daß auch das erste EINSTEINSche Schwankungsgesetz sich von selbst ergibt, wenn man eine Quantelung der Hohlraumwellen in der erläuterten Weise vornimmt.

<sup>1</sup> Auf diese beiden Punkte bin ich damals von Herrn EINSTEIN brieflich hingewiesen worden.

Zweitens liegt ein gewisser Schönheitsfehler in dem Auftreten einer (sogar unendlich großen) Nullpunktsenergie. Nach der Quantenmechanik ist nämlich die Energie eines harmonischen Oscillators der Frequenz  $\nu$  im  $n$ -ten Quantenzustand (Grundzustand  $n = 0$ ) nicht gleich  $n \cdot h\nu$ , sondern gleich  $\left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu$ ; also verbleibt auch im Grundzustand eine endliche Energie  $\frac{1}{2} h\nu$ . Der gequantelte Hohlraum erhält nun für jede einzelne Eigenschwingung eine entsprechende Nullenergie, und die Summe davon wird unendlich groß. Es sei gleich bemerkt, daß dieser unerfreuliche Punkt bis heute noch nicht abgeändert werden konnte. Man darf aber wohl sagen, daß es sich mehr um eine formale Komplikation als um eine wirkliche Schwierigkeit handelt. Wirklich beobachtbar sind beim Hohlraum nur die *Differenzen* der Energien verschiedener stationärer Zustände<sup>1</sup>; und für diese ist die Nullpunktsenergie gleichgültig.

Stellen wir nun einmal die hier noch ungelösten Fragen zurück, und wenden wir uns zu demjenigen, was positiv erreicht ist, so fällt vor allem auf, daß es sich als überflüssig erwiesen hat, explizit auf die Lichtquantenhypothese zurückzugehen: Wir haben uns ja ausdrücklich an die Wellentheorie des Lichtes gehalten, und nur die Kinematik der Hohlraumwellen quantenmechanisch abgeändert. Danach aber haben sich charakteristische Lichtquanteneffekte von selbst als Folgerung ergeben. Ganz abgesehen davon, daß wir jetzt zum ersten Male eine Theorie in Händen haben, die auf alle mit dem Hohlraum zusammenhängenden Probleme anwendbar ist, erhält jetzt das Lichtquantenproblem überhaupt eine neue Wendung. Es ist nicht nötig, die Vorstellung der Lichtkorpuskeln unter die Voraussetzungen der Theorie aufzunehmen. Sondern man kann — und das scheint eben das Naturgemäße zu sein — von der Wellenvorstellung ausgehen; formuliert man diese mit den Begriffen der Quantenmechanik, so ergeben sich die korpuskularen Lichtquanteneffekte von selbst als notwendige Folgen aus den allgemeinen Gesetzmäßigkeiten der Quantentheorie. Es liegt auf der Hand, welche Perspektiven sich hier eröffnen, wenn man jetzt wieder an die Materiewellen statt der Lichtwellen denkt: Man gewinnt die Hoffnung, auch die Existenz der materiellen Korpuskeln einmal auf analoge Weise zu verstehen, und die Atomistik der Materie und der Elektrizität, die allen klassischen Theorien unauflösbare Schwierigkeiten machte, als speziellen Ausfluß der allgemeinen quantentheoretischen Gesetze zu begreifen.

Für das Licht selbst kann als das wesentliche Ergebnis der Untersuchung von BORN, HEISENBERG und JORDAN eben die These angesehen werden, daß die (von PAULI geforderte) Entwicklung eines neuen *Feld-*

<sup>1</sup> In dieser Hinsicht verhält sich der schwingende Hohlraum durchaus anders als etwa ein schwingendes Krystallgitter.

*begriffes* zu vollziehen ist, indem man die Begriffe der Quantenmechanik auf das schwingende Feld anwendet. Aber diese These hat gewissermaßen das Schicksal jener EINSTEINSchen Überlegungen geteilt, in deren Aufklärung ihre Begründung gesucht wurde: lange Zeit hindurch ist sie — auch von seiten der Quantenmechaniker — zurückhaltend oder ablehnend beurteilt worden<sup>1</sup>. Zur Anerkennung gelangte sie erst, als ein Jahr später von DIRAC gezeigt wurde, daß auch die EINSTEINSchen Emissions- und Absorptionsgesetze für Atome im Strahlungsfeld sich aus dieser Vorstellung zwangsläufig und exakt ergeben.

**14. Wechselwirkung von Atomen mit Strahlung.** DIRAC unternahm es, auch die Strahlungsreaktionen der Atome von der Vorstellung des gequantelten Hohlraumes aus zu untersuchen. Man konnte natürlich, solange man die Wechselwirkung des schwingenden Dipolmomentes der Atome mit dem Strahlungshohlraum nicht auf diese Weise erfaßte, nur eine halb korrespondenzmäßige, und jedenfalls nicht eine deduktiv-zwangsläufige Begründung z. B. der EINSTEINSchen Wahrscheinlichkeitsgesetze geben. Es gelang DIRAC, mit den inzwischen neu geschaffenen Hilfsmitteln der allgemeinen Quantenmechanik eine klare Erledigung dieser Probleme zu erreichen. Man kommt wirklich genau zu den EINSTEINSchen Formeln, ferner zu den entsprechenden Gesetzmäßigkeiten für die Dispersion usw.<sup>2</sup> Darüber hinaus ergaben sich wichtige neue Ergebnisse bezüglich der feineren und schwierigeren Fragen, die mit der natürlichen Breite der Spektrallinien zusammenhängen. Andere Verfasser (OPPENHEIMER, LANDAU, BLOCH) haben dann die DIRACschen Methoden weiter ausgebaut und angewandt.

Für uns sind hier vor allem diejenigen Betrachtungen aus DIRACs Untersuchungen wichtig, durch welche er für die Aufklärung des Dualismus von gequantelten Wellen einerseits und (nicht einem, sondern beliebig vielen) korpuskularen Teilchen andererseits einen neuen und entscheidenden Beitrag lieferte. Aber darüber haben wir an späterer Stelle zu sprechen. Hier soll nur noch hingewiesen werden auf ein Problem, das gewissermaßen die natürliche Fortsetzung der von DIRAC angegriffenen Fragen bildet. Man kann jetzt nach DIRAC ohne Schwierigkeit die Wechselwirkung zweier entfernter Atome berechnen, wie sie durch die Strahlung vermittelt wird; aber dabei ist ausdrücklich eine so große Entfernung der Atome vorauszusetzen, daß grob elektrostatische Wechselwirkungen der beiderseitigen Elektronen ausgeschlossen sind. Diese groben Wechselwirkungen der Elektronen beherrscht man andererseits

<sup>1</sup> Diese allgemeine Ablehnung hat eine Zeitlang auch den Verfasser selbst zu Zweifeln veranlaßt, welche in diesbezüglichen Bemerkungen in einem Aufsatz „Die Entwicklung der Quantmechanik“ in den „Naturwissenschaften“ Ausdruck erhalten haben.

<sup>2</sup> Damit entfallen also auch die auf quasiklassischen Ansätzen beruhenden abweichenden Folgerungen, wie die von JOOS.

quantitativ in derjenigen Annäherung, in welcher sie durch eine zeitlos sich ausbreitende Fernkraft COULOMBScher Art zu beschreiben sind. Aber in Wirklichkeit gibt es nur die feldmäßig vermittelten, *retardierten* Kraftwirkungen zwischen den Elektronen. Die klassische LORENTZsche Elektronentheorie konnte bekanntlich ziemlich einfache Aussagen über diese retardierten Wechselwirkungen machen. Die Quantentheorie dagegen ist noch nicht so weit. Wir werden im folgenden sehen, wieviel Mühe und wieviel eindringliche Überlegungen nötig waren, um wenigstens eine gewisse Vorbereitung für die Inangriffnahme dieses Problems zu gewinnen. Aber einstweilen ist es so, daß sich diese Vorbereitungen als noch nicht ausreichend erwiesen haben. Nur dieses eine kann offenbar als feststehend angesehen werden: daß eine folgerichtige Theorie der retardierten Wechselwirkungen der Elektronen als Sonderfall auch die Strahlungswechselwirkungen so, wie sie von DIRAC beschrieben wurden, umfassen muß. Es wird also gewiß nicht möglich sein, dieses Problem ohne Heranziehung des gequantelten elektromagnetischen Feldes zu erledigen.

**15. Mehrkörperproblem und Quantenmechanik.** Wir wenden uns nun von den Lichtquanten wieder den materiellen Teilchen zu. Es ist oft genug im obigen betont worden, daß die DE BROGLIESche Vorstellungen einschließlich der anknüpfenden SCHRÖDINGERSchen Ergebnisse zunächst durchaus nur für das Problem der Quantenmechanik eines einzigen Teilchens eine exakte Theorie lieferten. Aber wir haben schon oben uns klar gemacht, daß die Möglichkeit besteht, aus der Quantenmechanik eines einzelnen Massenpunktes eine formale quantenmechanische Theorie zu abstrahieren, die nun auch auf andere Probleme anwendbar ist, ohne daß dabei dieselben anschaulichen Unterlagen gegeben sein müssen. Dies ging nun ohne weiteres auch beim Mehrkörperproblem der Quantenmechanik; die elementare Matrizenmechanik, die von vornherein nicht auf ein so enges Problem eingestellt war, wie die DE BROGLIESche Vorstellung, wies eindeutig den Weg dazu. Will man etwa die Mechanik eines Wasserstoffatoms, bestehend aus Kern und Elektron, in der SCHRÖDINGERSchen Darstellungsweise beschreiben, so braucht man dazu Wellen in einem abstrakten sechsdimensionalen Raume. (Entsprechend ist der Grenzfall der klassischen Mechanik bei diesem Problem analog der geometrischen Optik eines gewissen sechsdimensional ausgedehnten Mediums.) Das ist formal-mathematisch eine einfache Verallgemeinerung der SCHRÖDINGERSchen Theorie des Einkörperproblems; aber der anschauliche Ausgangspunkt — die Vorstellung, daß die Materie analog dem Licht durch gewisse Wellen *im wirklichen dreidimensionalen Raume* zu beschreiben sei — ist hier vollkommen verlassen zugunsten der abstrakten quantenmechanischen Formulierungen.

Die weitere Verfolgung dieses Weges hat nun DIRAC und HEISENBERG zu sehr erstaunlichen Feststellungen geführt. Es mag genügen,



an diese heute sehr bekannten Dinge ganz kurz zu erinnern. Wenn man ein Mehrkörperproblem mit völlig *gleichartigen*, grundsätzlich nicht unterscheidbaren Teilchen behandelt (Atom mit mehreren Elektronen; Gas aus gleichartigen Atomen), so ergeben sich neue Verhältnisse aus dem Auftreten grundsätzlich nicht kombinierender Termsysteme. In der Natur kann nur eines davon in einem bestimmten Beispiel realisiert sein; aber die Theorie läßt nicht erkennen, welches. Man muß also die Theorie hier durch zusätzliche, empirisch begründete Feststellungen ergänzen. Die Erfahrung zeigt nun, daß nur zwei dieser Termsysteme physikalisch vorkommen; sie sind mathematisch gekennzeichnet durch „symmetrische“ bzw. „antisymmetrische“ Eigenfunktionen.

Besitzt ein Gas gleichartiger Atome Zustände, die dem „symmetrischen“ Termsystem entsprechen, so verhält es sich wie das Gas der EINSTEINSCHEN Theorie: Man gewinnt hier also die überraschende Möglichkeit, die rätselhafte BOSE-EINSTEINSCHEN Statistik auch von der Korpuskularvortellung aus zu verstehen. Im Falle des „antisymmetrischen“ Termsystems hingegen ist das berühmte PAULISCHE Äquivalenzverbot erfüllt: In eine „Zelle“ des Phasenraumes kann nur höchstens ein Teilchen hineingesteckt werden. Das ist erfahrungsgemäß bei den negativen Elektronen (PAULI) und auch bei den positiven (DENNISON) der Fall. Man kann auch leicht überlegen (FERMI, DIRAC), wie sich ein ideales Gas ohne energetische Wechselwirkung der Teilchen verhält, wenn es dem Äquivalenzverbot unterworfen ist<sup>1</sup>; das ist wichtig für die Theorie der metallischen Leitungselektronen (PAULI, NORDHEIM, SOMMERFELD u. a.). Endlich ist auch leicht zu sehen, wie die Wahrscheinlichkeitsgesetze für Zusammenstöße der Gasatome und alle sonstigen Elementarprozesse abgeändert werden müssen, um der von der MAXWELLSCHEN abweichenden Geschwindigkeitsverteilung in einem solchen Gase zu entsprechen (JORDAN, KRAMERS und ORNSTEIN).

Aus der Erfahrungstatsache, daß für beide Elektronenarten das PAULI-Verbot gilt, ist theoretisch abzuleiten (ELSASSER, WIGNER): Für ein Gas von Korpuskeln mit einer Ladung  $\pm e$ ,  $\pm 3e$ ,  $\pm 5e$  usw. ( $e$  = Elektronenladung) gilt das PAULI-Verbot; für Ladungen  $0$ ,  $\pm 2e$ ,  $\pm 4e$  usw. dagegen die BOSE-EINSTEINSCHEN Statistik. Man kann (nach einer Bemerkung von HEISENBERG) diesen Satz auch auf die Lichtquanten anwenden, wenn man mit EDDINGTON die Neutralisierung von Elektronen zu Lichtquanten annimmt; und man erkennt damit zum ersten Male eine so elementare Tatsache wie die Gültigkeit der BOSE-Statistik (statt PAULI-Verbot) für die Lichtquanten als einer theoretischen Begründung fähig.

<sup>1</sup> Man bekommt in der Geschwindigkeitsverteilung einen Faktor  $\frac{1}{e^{\alpha(T) + \frac{E}{kT} + 1}}$  statt des Faktors  $\frac{1}{e^{\alpha(T) + \frac{E}{kT} - 1}}$  der EINSTEINSCHEN Theorie.

**16. Wellen und Korpuskeln.** Die außerordentlichen Erfolge, die mit der formalen, im vorangehenden kurz bezeichneten Theorie des Mehrkörperproblems mit ununterscheidbaren Teilchen erzielt wurden — zu denen auch die Gewinnung der Grundzüge einer qualitativen und quantitativen Theorie der Atome mit mehreren Elektronen gehört — konnten doch nicht den in grundsätzlicher Beziehung unbefriedigenden Charakter dieser Theorie verdecken. Außer dem Umstand, daß es sich als notwendig erwiesen hatte, neben den quantenmechanischen Bewegungsgleichungen noch Zusatzanweisungen für die Auswahl der in Betracht kommenden Lösungen zu geben, blieb vor allem die Abwendung von dem anschaulichen Kern der DE BROGLIESchen Gedanken ein ernstes Anzeichen dafür, daß die Theorie noch nicht die sinngemäße Form gefunden hatte.

Die beim Lichtquantenproblem erhaltenen Ergebnisse gaben nun eine bestimmte Anweisung, diesen Mängeln abzuhelfen. Wir haben früher ausführlich erläutert, wie man die EINSTEINSche Gastheorie — auf diese wollen wir hier zunächst unsere Aufmerksamkeit richten — wellentheoretisch verstehen kann, indem man annimmt, daß die DE BROGLIESchen Eigenschwingungen eines Hohlraumes ebenso wie die Lichtwellen *gequantelt* sind. Wir können nunmehr behaupten: Wenn jetzt auch diese Quantelung mit den Begriffsmitteln der Quantenmechanik durchgeführt wird, so wird dabei nicht nur die EINSTEINSche Statistik verständlich werden, sondern es werden sich auch die Schwankungseffekte im idealen Gase exakt beschreiben lassen. An Hand der SCHRÖDINGERSchen Wellen kann man die Theorie in dieser Form auch dann durchführen, wenn die Gasatome (ohne Wechselwirkung untereinander) einem beliebigen Kraftfeld innerhalb des Gasraumes ausgesetzt sind. Auf diese Weise wird der anschauliche Kern der DE BROGLIESchen Theorie wieder in sein volles Recht eingesetzt und eine möglichst vollkommene Analogie von Licht- und Materiestrahlung auch für den Fall beliebig vieler Korpuskeln hergestellt. Mit der Quantelung der Wellen trägt man der schon früher ausführlich begründeten Notwendigkeit Rechnung, die DE BROGLIE-Wellen der EINSTEINSchen Gastheorie *nicht* rein klassisch aufzufassen. Wie im Falle des Lichtes, so erscheint jetzt auch beim idealen EINSTEIN-Gas die Tatsache, daß es stets eine *ganze* Anzahl „unteilbarer“ Korpuskeln enthält, als eine Folge davon, daß ein harmonischer Oscillator nach der Quantentheorie nur in diskreten äquidistanten Energiestufen auftreten kann; die Tatsache der Atomistik der Materie ist auf die allgemeineren Gesetzmäßigkeiten der Quantentheorie zurückgeführt.

Dies Programm einer Theorie des Mehrkörperproblems der Quantenmechanik, das (mündlich und brieflich) unmittelbar im Anschluß an die Schwankungsuntersuchung in der Arbeit von BORN-HEISENBERG-JORDAN einerseits und an die erste SCHRÖDINGERSche Arbeit andererseits formuliert wurde, hat lange Zeit bis zu seiner endlichen Durchführung

gebraucht. Der erste Schritt dazu geschah durch die Entwicklung der mehr formalen, auf anderen gedanklichen Grundlagen beruhenden DIRAC-HEISENBERGSchen Theorie des Mehrkörperproblems, die im Vorangehenden kurz besprochen wurde: Nachdem es sich gezeigt hatte, daß diese Theorie jedenfalls mathematisch richtig ist, mußte man, wenn man eine andere Formulierung versuchen wollte, jedenfalls dafür sorgen, daß sie mathematisch äquivalent mit der schon vorliegenden Formulierung war.

Es gelang nun DIRAC in seinen schon besprochenen Untersuchungen über die Strahlungsreaktionen der Atome, zunächst für den Spezialfall des idealen, der EINSTEIN-Statistik unterworfenen Gases den mathematischen Zusammenhang genauer zu verstehen, der zwischen der mit viel-dimensionalen Eigenfunktionen arbeitenden Korpuskulartheorie einerseits und der Theorie der gequantelten Wellen andererseits besteht. Dieser Zusammenhang, dessen Aufklärung hernach noch wesentlich vervollständigt werden konnte (JORDAN), möge, ohne daß wir hier auf die mathematische Theorie eingehen wollen, folgendermaßen erläutert werden. Haben wir zunächst nur ein einziges Teilchen im Gaskasten, so ist durch die SCHRÖDINGERSche Wellenfunktion  $\psi(x, y, z; t)$  und ihre komplex konjugierte  $\psi^*(x, y, z; t)$  die Ortswahrscheinlichkeit  $|\psi_n|^2 = \psi_n^* \cdot \psi_n$  bestimmt. Treiben wir nun aber EINSTEINSche Gastheorie mit beliebig vielen Atomen in undulatorischer Form, so haben wir statt dessen eine *Matrix*  $\varphi = \varphi(x, y, z)$ , die also wieder eine Funktion des Ortes  $x, y, z$  ist; aus dieser Matrixamplitude und ihrer komplex konjugierten<sup>1</sup>  $\varphi^\dagger(x, y, z)$  bilden wir die *Massendichte*<sup>2</sup>

$$N(x, y, z) = \varphi^\dagger(x, y, z) \cdot \varphi(x, y, z). \quad (23)$$

Diese Größen: DE BROGLIESche Amplitude  $\varphi$  und Dichte  $N = \varphi^\dagger \varphi$ , sind in genau demselben Sinne aufzufassen, wie etwa die Matrixkoordinate  $q$  eines quantenkinematisch schwingenden Massenpunktes. Man kann hier nicht sprechen von Wellenamplituden oder Massenverteilungen in einem einzelnen bestimmten Zustand des Gesamtgases, sondern man hat alle physikalischen Eigenschaften, welche diese Größen überhaupt, bei beliebigen Zuständen des Systems, zeigen können, in das eine Matrixschema zusammengefaßt. Durch räumliche Integration können wir aus  $N(x, y, z)$  die Gesamtmasse in einem Teilvolum  $V_0$  von  $V$  bilden (die wieder eine Matrix ist). Wir können diese Größe quadrieren oder sonstwie potenzieren, und dann Mittelwerte bilden; so bekommen wir die Dichteschwankungen des Gases. (Ganz entsprechend, wie beim elektromagnetischen Hohlraum). Die Resultate, die sich dabei ergeben, sind vollständig bestimmt, wenn wir zwei Voraussetzungen machen (wieder analog den Verhältnissen beim Licht):

<sup>1</sup> Genauer: „adjungierten“.

<sup>2</sup> Wir wollen hier, um Normierungsfaktoren zu vermeiden, die Annahme machen, daß die Masse eines einzelnen Gasatoms gleich 1 ist.

1. Für die Matrix  $\varphi(x, y, z)$  soll dieselbe Differentialgleichung gelten<sup>1</sup>, wie für die SCHRÖDINGER-Funktion  $\psi(x, y, z)$ .

2. Für die Matrizen  $\varphi(x, y, z)$ ;  $\varphi^\dagger(x, y, z)$  sollen (wie üblich in der Matrixtheorie) bestimmte nichtkommutative Multiplikationsregeln gelten<sup>2</sup>.

In diesen Formulierungen<sup>3</sup> ist nun bereits *alles* enthalten: Man hat nur den allgemeinen mathematischen Formalismus der Quantenmechanik anzuwenden, um die ganze Theorie deduktiv herauszuholen. Es ergibt sich die Quantelung der einzelnen Eigenschwingungen in der gewünschten Weise. Es ergibt sich ferner — und damit treten die Korpuskeln am augenfälligsten in Erscheinung — daß sich für die Gesamtmasse in irgendeinem Teilstück  $V_0$  von  $V$  (bei der hier angenommenen Normierung), *wenn sie einer Messung unterworfen wird*, notwendig stets nur eine *ganze Zahl* (natürlich auch Null) ergeben kann<sup>4</sup>. Das also bringen die charakteristisch quantenmechanischen Gesetze zwangsläufig aus den zwei Voraussetzungen 1 und 2 heraus — obwohl doch mit diesen statt Korpuskeln zunächst nur ein Wellenkontinuum gegeben zu sein scheint.

Man kann in diesen merkwürdigen gequantelten Wellen nun die mannigfaltigsten Experimente und Messungen machen; und nach den Regeln der Quantenmechanik sind Wahrscheinlichkeitsfunktionen für alle diese Experimente zu berechnen. Dabei ergibt sich dann auch die Einordnung der älteren DIRAC-HEISENBERGSchen Theorie des Mehrkörperproblems in die neue Theorie: die nach der älteren Theorie zu berechnenden Eigenfunktionen können in einfacher Weise in gewisse, auf die gequantelten Wellen bezügliche Wahrscheinlichkeitsfunktionen umgedeutet werden. Man hat also für den Spezialfall des idealen EINSTEIN-Gases die Synthese von Wellen- und Korpuskulartheorie vollständig durchgeführt; und man findet nun natürlich auch keinerlei Schwierigkeit mehr in dem ersten EINSTEINschen Schwankungsgesetz, dessen deduktive Ableitung von den gequantelten Wellen aus wir bislang noch schuldig geblieben waren.

<sup>1</sup> Es war ja

$$-\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \Delta\psi + U(x, y, z) \cdot \psi + \frac{\hbar}{2\pi i} \psi = 0.$$

<sup>2</sup> Nämlich, wenn wir kurz  $r$  bzw.  $r'$  für  $x, y, z$  bzw.  $x', y', z'$  schreiben:

$$\begin{aligned} \varphi(r) \varphi(r') - \varphi(r') \varphi(r) &= 0 \\ \varphi^\dagger(r) \varphi(r') - \varphi(r') \varphi^\dagger(r) &= \delta(r - r'); \end{aligned}$$

hier ist  $\delta$  die sogenannte DIRACsche  $\delta$ -Funktion.

<sup>3</sup> Die Forderung 1) kann auch so ausgesprochen werden; die *Energiedichte* soll gleich

$$-\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \psi^\dagger \cdot \Delta\psi + \psi^\dagger \cdot U(x, y, z) \cdot \psi$$

werden. (Die potentielle Energie  $U(x, y, z)$  ist — wie in der gewöhnlichen SCHRÖDINGER-Gleichung — keine Matrix, sondern eine gewöhnliche Zahlenfunktion von  $x, y, z$ .)

<sup>4</sup> Mathematisch ausgedrückt: Die *Eigenwerte* der Matrix, die das Integral von  $N(x, y, z)$  über  $V_0$  darstellt, sind ganze Zahlen.

Zwei neue Aufgaben waren mit diesen Ergebnissen gestellt: Für den Fall der BOSE-EINSTEINSCHEN Statistik hatte man zu prüfen, ob und wie auch ein nichtideales Gas mit energetisch wechselwirkenden Teilchen von dieser Auffassung aus zu behandeln sei. Und dann mußte man sehen, wie man im Falle eines PAULISCHEN Mehrkörperproblems Ähnliches erreichen konnte. Die erste Frage ist von JORDAN und KLEIN, die zweite von JORDAN und WIGNER beantwortet worden. Es mag erlaubt sein, über den Gedankengang dieser Untersuchungen noch kurz zu berichten<sup>1</sup>.

Beim Wechselwirkungsproblem handelt es sich im wesentlichen nur darum, einen geeigneten Ausdruck für die Wechselwirkungsenergie aufzufinden, indem man wieder die anschauliche Vorstellung der gequantelten Materiewellen zugrundelegt; aber es war natürlich nicht von vornherein klar, ob so etwas überhaupt mathematisch möglich sein würde. Bekanntlich hat SCHRÖDINGER ausführlich die Möglichkeit erörtert, die aus seiner Wellenfunktion  $\psi$  gebildete Größe  $|\psi|^2$  nicht als bloße Wahrscheinlichkeit, sondern als reale Elektrizitätsdichte oder Massendichte (je mit entsprechendem Faktor) zu deuten. Von dieser Vorstellung aus käme man dazu, eine elektrostatische Wechselwirkungsenergie

$$E_w = \iint dV \cdot dV' \frac{|\psi(\mathbf{r})|^2 \cdot |\psi(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (24)$$

der SCHRÖDINGER-Wellen mit sich selbst anzunehmen; hier sollen  $dV$ ,  $dV'$  Volumendifferentiale sein, während  $\mathbf{r}$ ,  $\mathbf{r}'$  für  $x, y, z$ ;  $x', y', z'$  geschrieben ist, und  $(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  den Abstand der beiden Punkte  $\mathbf{r}$ ,  $\mathbf{r}'$  bedeutet. Das ist aber, wie SCHRÖDINGER selbst deutlich erkannt und scharf betont hat, unmöglich. Man sieht das ganz eindeutig z. B. beim Wasserstoffproblem: man braucht eben notwendig in der SCHRÖDINGERSCHEN Differentialgleichung das Wechselwirkungspotential eines diskreten Kerns und eines diskreten Elektrons, und nicht, wie es statt dessen aus (24) folgen würde, eine elektrostatische Wechselwirkung einer kontinuierlich verbreiteten Dichte  $|\psi|^2$ . Aber die Sache ändert sich, wenn wir jetzt die *Matrixdichte*  $N = \varphi^\dagger \varphi$  betrachten. Denn hierin sind ja, wie wir schon aus der Theorie des idealen Gases wissen, die diskreten Korpuskeln in quantenmechanisch wirksamer Weise verborgen. Setzt man für das Mehrkörpersystem als *Matrix* der Wechselwirkungsenergie der gequantelten  $\varphi$ -Wellen

$$E_w = \iint dV \cdot dV' \frac{\varphi^\dagger(\mathbf{r}) \varphi^\dagger(\mathbf{r}') \varphi(\mathbf{r}') \varphi(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (25)$$

so bekommen die in den Wellen enthaltenen Korpuskeln gerade die gewünschte COULOMBSche Wechselwirkungsenergie. Offenbar ist dieser Ausdruck *fast* dasselbe wie

$$\iint dV \cdot dV' \cdot \frac{N(\mathbf{r}) N(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (26)$$

<sup>1</sup> Anm. bei der Korrektur: Ein späterer, von V. FOCK herrührender Versuch zur Behandlung einer nicht-Bosesischen (insbes. Fermischen) Statistik mit gequantelten Wellen ist mathematisch nicht richtig.

aber nicht ganz dasselbe, weil die Faktoren  $\varphi$  und  $\varphi^\dagger$  in (25) nicht immer vertauschbar sind; und dieser Unterschied hat wieder einen einfachen anschaulichen Sinn. Er hängt damit zusammen, daß bei mehreren elektrischen Punktladungen nur zwischen je zwei *verschiedenen* eine Wechselwirkung  $e^2/r$  besteht, daß aber nicht etwa eine entsprechende Energie einer Ladung auf sich selbst in Betracht zu ziehen ist. Es ist gerade die nichtkommutative Multiplikation der Quantenmechanik, die hier für diesen Effekt verantwortlich erscheint; und man sieht, wie das berühmte und berüchtigte Problem der singulären Rückwirkung eines Elektrons auf sich selbst („warum zerplatzen die Elektronen nicht?“) vor dem Herannahen der Quantentheorie ein verändertes Aussehen gewinnt.

Man kann das PAULI-Verbot und die darauf gegründete Statistik ebenso, wie die EINSTEINSche, auch auf die DE BROGLIESchen Eigenschwingungen statt auf die „Zellen“ im Teilchenphasenraum beziehen. Danach muß sich eine dieser Eigenschwingungen im PAULISchen Falle nicht wie ein quantenmechanischer harmonischer Oscillator verhalten, sondern vielmehr ein Gebilde darstellen, das nur zwei verschiedene stationäre Zustände besitzt (denn es kann entweder *ein* Atom oder aber *kein* Atom auf diese Eigenschwingung entfallen). Ein solches merkwürdiges Gebilde hatte man nun aber schon im Magnetelektron kennen gelernt: Das Drehelektron kann ja in einem Magnetfeld (von seiner Translationsbewegung abgesehen) nur zwei verschiedene Einstellungen annehmen. Nachdem es nun gelungen war, die Theorie des „ruhenden“ Magnetelektrons dem Rahmen der allgemeinen Quantenmechanik einzuordnen (DARWIN, PAULI, JORDAN), konnte auch eine dem PAULISchem Verbot entsprechende Quantelung der DE BROGLIESchen Eigenschwingungen in Angriff genommen werden. Denn die Quantenmechanik behauptet: Wenn wir irgendwo, in sonst beliebigem Zusammenhange, ein quantenmechanisches System antreffen, für das unter irgend welchen bestimmten Bedingungen nur zwei stationäre Zustände oder nur zwei verschiedene Reaktionsweisen möglich sind, so muß dies System, in formal-abstrakter Weise angesehen, sich äquivalent mit einem (ruhenden) Magnetelektron verhalten. Als ein anderes Beispiel hierfür kann noch das polarisierte Lichtquant angeführt werden (JORDAN). Wenn wir ein Lichtquant z. B. mit einem Nichol von bestimmter Einstellung untersuchen, so sind nur zwei Ergebnisse möglich: Das Lichtquant geht durch oder es wird reflektiert. Daraus folgt, daß man alle mit Nichols oder sonstigen Polarisationsanalysatoren an einem Lichtquant anzustellenden Experimente statistisch beschreiben kann mit dem vom Magnetelektron abstrahierten Formalismus. (*Keineswegs* muß damit eine tiefere modellmäßige Analogie von Lichtquant und Drehelektron verknüpft sein). Die DIRACSche relativistische Theorie des Elektrons enthält implizit eine Anwendung desselben Formalismus auf die La-

dungsverschiedenheiten der Elektronen (es gibt *zwei* Werte der Ladung, + und  $-e$ ).

Die Durchführung der Theorie des PAULISchen Mehrkörperproblems auf dieser Grundlage gestaltete sich mathematisch etwas schwieriger und verwickelter, als die des EINSTEINSchen Falles. Aber das Endergebnis ist doch wieder von größter Einfachheit: Die Theorie des *idealen* FERMI-Schen Gases kann deduktiv erhalten werden aus Voraussetzungen, die ganz den Forderungen 1 und 2 beim EINSTEIN-Gas entsprechen. Nur sind die nichtkommutativen Multiplikationseigenschaften der Amplituden  $\varphi$ ,  $\varphi^\dagger$  jetzt etwas andere (Es handelt sich dabei nur um eine Vorzeichenverschiedenheit<sup>1</sup>). Aus diesen Voraussetzungen ist wieder alles andere abzuleiten: das Auftreten von Korpuskeln und die neuartige Quantelung der Eigenschwingungen (das PAULI-Verbot). Und endlich können auch energetische Wechselwirkungen der Teilchen fast genau so behandelt werden wie im EINSTEINSchen Fall.

**17. Relativistischer Ausbau der Theorie.** Es ist also möglich, die formale, im mehrdimensionalen Koordinatenraum verlaufende DIRAC-HEISENBERGSche Theorie des Mehrkörperproblems zu ersetzen durch eine andere Formulierung, die sich auf die Vorstellung gequantelter Wellen im gewöhnlichen Raume stützt. Die mathematische Äquivalenz der beiden Formulierungen hat natürlich zur Folge, daß die neue Theorie bezüglich praktisch-rechnerischer Aufgaben keine Verdrängung der älteren Formulierung beabsichtigen kann, nachdem diese besonders durch WIGNERS Arbeiten zu so großer Leistungsfähigkeit entwickelt worden ist<sup>2</sup>. Der Vorteil der neuen Theorie liegt vielmehr zunächst nur in ihrer engeren Verbindung mit der anschaulichen Grundlage der DE BROGLIE-Schen und EINSTEINSchen Gedanken.

Es gibt nun aber tiefere Probleme, von denen man kaum erwarten kann, daß sie auf der Grundlage der Beschreibung von Elektronensystemen im mehrdimensionalen Koordinatenraum angreifbar seien. Hierher gehören alle die mit der Relativität verknüpften Probleme, insbesondere das oben berührte Problem der retardierten Wechselwirkungen der Elektronen. Noch offensichtlicher wird das Versagen der Koordinatenraumtheorie, wenn wir an solche Probleme, wie die Umwandlung von Materie in Strahlung denken<sup>3</sup>. Dank ihrer engeren Anknüpfung an die anschau-

<sup>1</sup> An Stelle der in Anm. 2, S. 201 angeführten Gleichungen für den EINSTEINSchen Fall wird im PAULISchen Falle:

$$\varphi(\mathbf{r})\varphi(\mathbf{r}') + \varphi(\mathbf{r}')\varphi(\mathbf{r}) = 0, \quad \varphi^\dagger(\mathbf{r})\varphi(\mathbf{r}') + \varphi(\mathbf{r}')\varphi^\dagger(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}').$$

<sup>2</sup> Immerhin scheint es, daß manche bisher nur mit schwierigeren gruppentheoretischen Hilfsmitteln abgeleitete Gesetzmäßigkeiten der Atomstruktur usf. wesentlich leichter mit der von JORDAN und WIGNER ausgebildeten Methode begründet werden könnten; doch sind diese Verhältnisse noch nicht näher untersucht.

<sup>3</sup> Bei Zulassung solcher Elementarprozesse müßte ja die *Dimensionszahl* des benutzten Koordinatenraums variabel gemacht werden.

lichen Grundlagen der EINSTEIN-DE BROGLIESchen Theorien befindet sich die neue Theorie des Mehrkörperproblems von vornherein diesen Problemen gegenüber in einer viel günstigeren Stellung. Es scheint ja anschaulich so naheliegend, die quantentheoretische Elektrodynamik darzustellen durch die unmittelbaren Wechselwirkungen von Licht- und Materiewellen; das ist offenbar die natürlichste und einfachste Weise, der Wellennatur der Materie Rechnung zu tragen. Dieser Gedanke ist auch von SCHRÖDINGER ausführlich erörtert worden: SCHRÖDINGER hatte ja von Anfang an das Amplitudenquadrat  $|\psi|^2$  nicht lediglich als Ortswahrscheinlichkeit des Elektrons, sondern als reale elektrische Dichte zu deuten empfohlen; und als solche mußte  $|\psi|^2$  nach den Gesetzen der MAXWELLSchen Theorie ein entsprechendes elektrisches Feld erzeugen. SCHRÖDINGER hat auch dargelegt, wie man in diesem Sinne die Wechselwirkungen des  $\psi$ -Feldes und des elektromagnetischen Feldes  $\mathfrak{E}$ ,  $\mathfrak{H}$  relativistisch invariant beschreiben könnte. Aber dieser Gedankengang führte natürlich zu schwersten Widersprüchen, solange man  $\psi$ ;  $\mathfrak{E}$ ,  $\mathfrak{H}$  als klassische, ungequantelte Feldfunktionen betrachtete; es ist schon oben (Absatz 16) bemerkt worden, daß diese Schwierigkeit auch von SCHRÖDINGER scharf betont worden ist. Diskutierbar wird die ganze Vorstellung erst dann, wenn man  $\psi$ ;  $\mathfrak{E}$ ,  $\mathfrak{H}$  in dem oben ausführlich erläuterten Sinne als gequantelte, als  $q$ -Zahl- oder Matrixfeldfunktionen ansetzt. Die oben besprochenen Ansätze in dieser Richtung bezogen sich aber zunächst nur auf den Fall der klassisch-unrelativistischen Mechanik mit unretardierten Fernkräften zwischen den Partikeln; und auch in den besprochenen Untersuchungen über das elektromagnetische Strahlungsfeld war der relativistischen Raum-Zeitsymmetrie zunächst nicht Rechnung getragen. Es war also die Aufgabe die, zu sehen, ob und wie man diese Theorien relativistisch verallgemeinern kann, und ob es dann gelingt, die Wechselwirkungen der gequantelten Felder  $\psi$ ;  $\mathfrak{E}$ ,  $\mathfrak{H}$  befriedigend zu formulieren — so daß sich die Gesetze der retardierten Wechselwirkungen einzelner Elektronen als Folgerungen ergeben.

Zunächst gelingt es in der Tat, die Theorie des *ladungsfreien* elektromagnetischen Feldes in invarianter Weise zu formulieren (JORDAN-PAULI). Kennzeichnend für diese Formulierung ist das Auftreten einer „relativistischen  $\Delta$ -Funktion“, die ein Analogon der DIRACschen singulären  $\delta$ -Funktion bildet; während die DIRACsche Funktion  $\delta(x, y, z)$  nur in einem Punkte ( $x = y = z = 0$ ) singulär unendlich wird, ist das bei  $\Delta(x, y, z, ct)$  auf einem ganzen „Lichtkegel“ [ $x^2 + y^2 + z^2 - c^2t^2 = 0$ ] der Fall. Es verbleibt allerdings auch in dieser Formulierung der Schönheitsfehler der Nullpunktsenergie; aber solange man es mit dem ladungsfreien Feld allein zu tun hat, bedingt diese ja keinerlei wirkliche Schwierigkeit. Hervorgehoben sei noch folgende (in der genannten Arbeit nicht besprochene) Tatsache. Die relativistische Durchführung der Theorie läßt einen logischen Zusammenhang erkennen zwischen der Gestalt der



MAXWELLSchen Feldgleichungen und der Tatsache, daß die Lichtquanten der BOSE-Statistik und nicht dem PAULI-Verbot unterworfen sind. Man könnte ja versuchen, auch auf die Lichtwellen einmal die andere Quantelung (nach dem Schema von JORDAN-WIGNER) anzuwenden; aber man käme dann zu mathematisch unvernünftigen Ergebnissen<sup>1</sup>: nur die BOSESche Quantelung paßt mathematisch mit der Form der MAXWELLSchen Feldgleichungen zusammen.

Als nächster Schritt ist dann die relativistische Quantelung der Materiewellen allein, ohne Berücksichtigung ihrer Wechselwirkungen mit dem Lichtfeld zu betrachten. Als Unterlage dazu braucht man zunächst eine Relativitätsmechanik eines einzelnen Elektrons; diese wird durch die DIRACsche Theorie des Drehelektrons gegeben. Es hat zunächst den Anschein, als wenn es nicht möglich wäre, die Multiplikationseigenschaften der gequantelten DIRACschen Feldamplituden  $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$  durch die  $\Delta$ -Funktion auszudrücken; doch haben HEISENBERG und PAULI erkannt, daß das doch möglich ist mit einer gewissen Einschränkung, die ganz dem Sinn der Sache entspricht. Man findet dann übrigens — ähnlich wie beim MAXWELLSchen Vakuumfelde — daß es mathematisch nicht möglich ist, die relativistische Quantelung nach Belieben entweder BOSESch oder PAULISch auszuführen; sondern *nur* das letztere ist mathematisch möglich. Die Tatsache, daß die Elektronen dem PAULI-Prinzip und nicht der BOSE-Statistik gehorchen, steht also in engstem mathematischem Zusammenhang mit der DIRACschen Theorie des Drehelektrons. Endlich zeigt sich bei den Materiewellen *keine* Nullpunktsenergie.

Aber trotz ihrer erfreulichen Ergebnisse haben diese letzteren Überlegungen doch deshalb nur einen zweifelhaften Wert, weil ihre Grundlage, die DIRACsche Theorie des Einzelelektrons, schweren Einwänden unterworfen und sicherlich nicht endgültig richtig ist — trotz des großen Fortschritts, der zweifelsohne in ihr enthalten ist. Wir müssen darauf verzichten, die Gründe, welche gegen die DIRACsche Theorie sprechen, hier genauer zu untersuchen; erwähnt sei lediglich, daß es insbesondere das dunkle Problem der *Asymmetrie der Elektrizitätsarten*, der Massenungleichheit positiver und negativer Elektronen ist, gegenüber welchem sich diese Theorie in vorläufig unauflösbare Schwierigkeiten verwickelt. Die Unsicherheit, mit welcher deshalb unsere gegenwärtige Kenntnis des Einelektronenproblems behaftet ist, überträgt sich naturgemäß auch auf die daran anknüpfenden Überlegungen bezüglich des Mehrelektronenproblems.

Sieht man aber zunächst von diesen Schwierigkeiten ab, so kann man fragen, ob es nun gelingt, nicht nur die DIRACschen  $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$  allein und  $\mathcal{E}, \mathcal{H}$  allein invariant zu quanteln, sondern auch die Wechselwir-

<sup>1</sup> Es würde dann nämlich statt der sogenannten relativistischen  $\Delta$ -Funktion, die ein Analogon der DIRACschen  $\delta$ -Funktion bildet, eine andere, nicht durch bestimmte, einfache Integraleigenschaften charakterisierbare Singularität auftreten.

kungen zwischen Licht und Materie in invarianter Form befriedigend zu formulieren. Das würde dann endlich die Durchführung des SCHRÖDINGERSchen Programms und einen gewissen Abschluß der ganzen im vorangehenden erläuterten Gedankengänge bedeuten. Leider scheint es, daß man jetzt, kurz vor dem Ziel, nach Überwindung schon so vieler tiefliegender Schwierigkeiten, schließlich doch noch scheitert. Überlegungen, die von HEISENBERG und PAULI ausgeführt sind, scheinen das eindeutig zu beweisen. Es ist oben dargelegt worden, von wie großer Bedeutung es für die nichtrelativistische Theorie war, daß man die singuläre Rückwirkung des einzelnen Elektrons auf sich selbst ohne weiteres vermeiden konnte. Das will aber nicht mehr gelingen bei den relativistischen, durch das elektromagnetische Feld vermittelten Wechselwirkungen der Elektronen; und zwar sind mathematisch dieselben Eigenschaften des gequantelten Feldes  $\mathfrak{E}$ ,  $\mathfrak{H}$  an dieser Schwierigkeit schuld, die auch das störende Auftreten der Nullpunktsenergie bewirken.

Wir erleben hier also einen ernstlichen Mißerfolg, und man muß sich überlegen, was man davon denken soll. Nun zeigen die HEISENBERG-PAULISchen Überlegungen deutlich, daß es nur das elektromagnetische Feld ist, in welchem diese Schwierigkeiten liegen — bei den Materiewellen selbst verläuft alles ganz befriedigend. Man fühlt sich deshalb zu der Vermutung gedrängt, daß es doch nicht sachgemäß ist,  $\psi$ -Feld und  $\mathfrak{E}$ ,  $\mathfrak{H}$ -Feld als gleichberechtigt nebeneinander zu stellen, sondern daß man vielleicht, der EDDINGTONSchen Hypothese entsprechend, nur das  $\psi$ -Feld als ursprüngliche Größe, das elektromagnetische Feld mit seinen Lichtquanten dagegen als ein sekundäres „Neutralisationsprodukt“ positiver und negativer Ladungen ansetzen und die möglichen Umwandlungen von Strahlung und Materie mitberücksichtigen müßte. Das ist wohl freilich ein zur Zeit noch unangreifbares Problem. Natürlich wird aber durch die HEISENBERG-PAULISchen Ergebnisse noch keineswegs die Möglichkeit einer approximativen Lösung des Problems der retardierten Kräfte in mehr oder weniger enger Anlehnung an die oben erläuterten Gedankengänge ausgeschlossen; approximative Lösungen wird man zunächst suchen müssen, um langsam weiterzukommen. Aber die endgültige Lösung wird vielleicht im obigen Sinne zusammenhängen mit dem EDDINGTONSchen Zerstrahlungsproblem<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> G. MIE hat kürzlich eine Untersuchung zur Quantenelektrodynamik (Quantenelektrik) mitgeteilt, die zwar auch auf einer Quantelung der kontinuierlichen Feldgrößen beruht, aber im übrigen doch wesentlich andere Wege einschlägt, als die in diesem Bericht besprochenen Arbeiten. Insbesondere nimmt MIE nicht die DE BROGLIESchen Feldamplituden der Elektronen, sondern die Ladungsdichte selbst als die zu quantelnde Feldgröße an; die atomistische Struktur der Elektrizität ergibt sich deshalb *nicht* als Folge der Quantelung, sondern muß als neue, unabhängige Annahme eingeführt werden. Inwieweit diese Auffassungsweise das Problem der retardierten Kräfte wird fördern können, kann wohl zur Zeit noch nicht sicher beurteilt werden.

So ist die gegenwärtige Lage der Quantentheorie dadurch gekennzeichnet, daß die zur Zeit vorliegenden ungelösten Aufgaben bezüglich des Ein- und des Mehrelektronenproblems in enger Verbindung zu stehen scheinen einerseits mit der Frage nach der Bedeutung der Asymmetrie der Elektrizitätsarten und andererseits mit der Frage der EDDINGTONschen Zerstrahlung; also mit zwei Fragen, die gewissermaßen größenordnungsmäßig die bislang gelösten Fragen der Quantentheorie überragen, und bei deren Inangriffnahme wir uns weder auf ein umfangreiches Erfahrungsmaterial noch auf eine korrespondenzmäßige Hilfe der klassischen Theorie stützen können.

Aber es ist wohl an der Zeit, uns daran zu erinnern, daß der eigentliche Gegenstand dieses Berichtes nur die Lichtquantenhypothese war, und daß wir auf die schwierigere Problematik der materiellen Korpuskeln nur dazu eingegangen sind, um uns das Fortwirken und die Fruchtbarkeit des Lichtquantengedankens auf diesem weiteren Gebiete deutlich zu machen. Wenn wir in den auf die Materie bezüglichen Fragen Halt machen mußten vor tiefliegenden ungelösten Schwierigkeiten, so gibt uns doch das, was wir für das Verständnis der Lichtquanten erreichen konnten, eine starke Zusicherung, daß wir den rechten Weg eingeschlagen haben. Denn die Struktur des Lichtes ist heute kein Problem mehr.

# Neuere experimentelle und theoretische Untersuchungen über die Radiometerkräfte.

Von G. HETTNER, Berlin.

Mit 17 Abbildungen,

## Inhaltsverzeichnis.

	Seite
§ 1. Einleitung: Definition der Radiometerkräfte und Abgrenzung des Themas . . . . .	209
1. Teil: Die wichtigsten Erfahrungstatsachen . . . . .	210
§ 2. Ergebnis der älteren Arbeiten . . . . .	210
§ 3. Die verschiedenen Radiometerkonstruktionen . . . . .	211
§ 4. Die Druckabhängigkeit der Radiometerkräfte . . . . .	213
§ 5. Abhängigkeit von der Temperaturverteilung . . . . .	214
§ 6. Richtung und Größe der Radiometerkräfte . . . . .	215
2. Teil: Theorie der Radiometerkräfte . . . . .	218
§ 7. Einteilung nach der Gasdichte . . . . .	218
1. Abschnitt: Niedrige Gasdichte . . . . .	219
§ 8. Die Zahl der Stöße und das Reflexionsgesetz . . . . .	219
§ 9. Druckabhängigkeit der Kräfte . . . . .	220
§ 10. Richtung und Größe der Kräfte . . . . .	220
2. Abschnitt: Hohe Gasdichte . . . . .	222
§ 11. Der Unterschied gegenüber niedriger Gasdichte . . . . .	222
§ 12. Der MAXWELLSche Drucktensor . . . . .	222
§ 13. Der E. EINSTEINSche Drucktensor . . . . .	224
§ 14. Die thermische Gleitung . . . . .	224
§ 15. Der Fundamentalversuch . . . . .	226
§ 16. Anwendung auf die übrigen Radiometerkonstruktionen . . . . .	226
§ 17. Das Einplattenradiometer und seine Theorie von A. EINSTEIN . . . . .	228
3. Abschnitt: Beliebige Gasdichte . . . . .	230
§ 18. Die Behandlung des Zwischengebietes . . . . .	230
§ 19. Anwendung auf die Photophorese . . . . .	232
Literaturverzeichnis . . . . .	233

Die Zahlen (1) bis (45) beziehen sich auf das am Schluß befindliche Literaturverzeichnis.

§ 1. **Einleitung.** Wenn in einem Gase eine ungleichmäßige Temperaturverteilung herrscht, so wirken im allgemeinen auf die im Gase befindlichen oder an das Gas grenzenden festen Körper Kräfte, die auf eine ungleichmäßige Druckverteilung im Gas schließen lassen. Solche Kräfte können unter dem Einfluß der Schwerkraft zustande kommen, die beim Vorhandensein von Dichteunterschieden Strömungen im Gas hervorruft. Die übrigen, von der Schwerkraft unabhängigen, durch die

ungleichmäßige Temperaturverteilung bedingten Kräfte, von denen im folgenden die Rede sein soll, nennen wir „Radiometerkräfte“. Diese werden, wenn man von den auf extrem kleine Körper wirkenden Kräften absieht, erst weit unterhalb des Atmosphärendruckes merklich, und nehmen mit weiter abnehmendem Druck zunächst stark zu. Die durch die Schwerkraft bedingten Kräfte treten dagegen gerade bei großen Dichten auf und nehmen bei abnehmender Dichte immer weiter ab, so daß eine sehr wesentliche Übereinanderlagerung beider Arten von Kräften im allgemeinen nicht vorkommt. Immerhin muß man bei der Beobachtung von Radiometererscheinungen auf etwaige Störungen durch Schwerewirkungen achten.

Die Temperaturunterschiede werden häufig durch Bestrahlung der festen Körper hervorgerufen. In diesem Falle kann neben den Radiometerkräften der Lichtdruck auftreten. Er ist jedoch, von den extremsten Verdünnungen abgesehen, meist sehr klein gegenüber den Radiometerdrucken.

Wir beschäftigen uns im folgenden nur mit denjenigen Radiometerkräften, die im stationären Zustand auftreten. Wir setzen also voraus, daß die Temperaturverteilung und damit die Wärmeströmung, sowie eine etwa im Gas vorhandene materielle Strömung überall zeitlich konstant ist. Dazu ist natürlich notwendig, daß alle an das Gas grenzenden Körper gegeneinander ruhen.

## Erster Teil.

### Die wichtigsten Erfahrungstatsachen.

§ 2. **Ergebnis der älteren Arbeiten.** Wir besprechen zunächst die experimentellen Ergebnisse unabhängig von jeder Theorie. Wir müssen uns dabei auf die allerwichtigsten Tatsachen beschränken; denn seit dem Jahre 1874, in dem CROOKES (1) seine bekannte Lichtmühle konstruierte, ist eine große Menge von Arbeiten über die Radiometerwirkung erschienen, in denen eine fast unübersehbare Fülle von Einzeltatsachen beschrieben wird. Es ist unmöglich, diese alle hier aufzuführen, und wäre auch ziemlich zwecklos, da in den älteren Arbeiten meist die Versuchsbedingungen nicht genügend genau angegeben werden. Namentlich sind die Angaben über die Gasdrucke meist nicht zuverlässig oder fehlen ganz.

Das wichtigste Ergebnis der ältesten Arbeiten ist die Erkenntnis, daß die Radiometerkräfte zwischen den festen Körpern, von denen einer häufig die Gefäßwandung ist, unter Vermittlung des Gases zustande kommen, und daß die Bestrahlung nur indirekt wirksam ist durch die Temperaturerhöhungen, die sie hervorruft. Hier ist namentlich ein Versuch von SCHUSTER (2) beweisend. SCHUSTER hing das Radiometergefäß drehbar auf und zeigte, daß auf das Gefäß das entgegengesetzte Drehmoment wirkt wie auf die Radiometerflügel.

§ 3. Die verschiedenen Radiometerkonstruktionen. Um weitere Ergebnisse beschreiben zu können, müssen wir uns zunächst über die verschiedenen Radiometerkonstruktionen und ihre Benennung verständigen. Durch die verschiedene Gestalt, gegenseitige Lage und Beweglichkeit der festen Körper einschließlich des Gefäßes und durch die verschiedenen Temperaturverteilungen, die man durch Bestrahlung oder andere Art der Erwärmung oder Abkühlung erzeugen kann, kommt eine große Mannigfaltigkeit von Konstruktionen zustande. Wir können nur einige charakteristische beschreiben.

Einseitig erwärmtes Einplattenradiometer: Vom experimentellen Standpunkt am einfachsten und daher am häufigsten untersucht ist die Radiometerkraft auf eine ebene Platte (meist Glimmer oder Metall), die auf der einen Seite geschwärzt ist und von dieser aus bestrahlt wird. Auch elektrische Heizung der einen Seite ist angewandt worden (27). Vereint man etwa vier solche Plättchen zu einem Rad, das auf einer Spitze leicht drehbar ist, so erhält man die Lichtmühle in ihrer gewöhnlichen Form. Zu Messungen weit geeigneter ist jedoch eine Torsionswaage mit Spiegelablesung, deren Arme ein oder zwei solche Plättchen, mit der Schwärzung nach derselben Seite, tragen. Diese Form wollen wir das einseitig erwärmte Einplattenradiometer nennen.

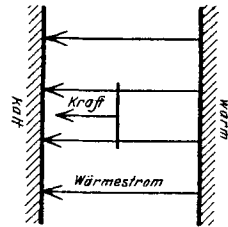


Abb. I.  
Einplattenradiometer  
im Wärmestrom.

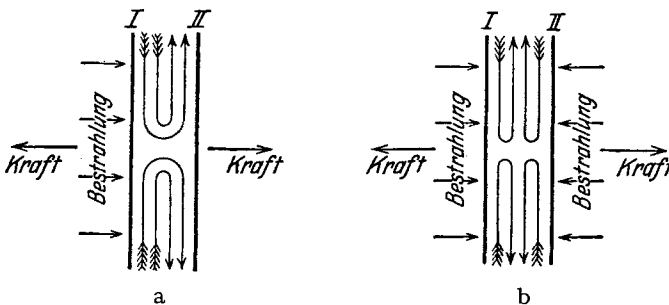


Abb. 2. Gewöhnliches Zweiplattenradiometer. (Aus ZS. f. Phys. 27, 19 u. 20, 1924.)

Einplattenradiometer im Wärmestrom: Neuerdings hat A. EINSTEIN (30) Betrachtungen über eine andere Form des Einplattenradiometers angestellt, die vom theoretischen Standpunkt einfacher ist und sich von der eben beschriebenen durch die Temperaturverteilung unterscheidet. Hier befindet sich das Plättchen in einem homogenen Wärmestrom senkrecht zu den Stromlinien, wie durch Abb. I angedeutet wird. Dieses „Einplattenradiometer im Wärmestrom“ ist von SCHMUDDÉ experimentell untersucht worden.

Gewöhnliches Zweiplattenradiometer: Die Wirkung des Plattenradio-

meters wird wesentlich verstärkt, wie schon STONEY und MOSS (3) fanden, wenn man der beweglichen Platte eine zweite Platte in geringem Abstand gegenüberstellt (Abb. 2). Hiervon wird bei Meßinstrumenten, bei denen es auf möglichst große Empfindlichkeit ankommt, Gebrauch gemacht. Auch KNUDSENS absolutes Manometer (11) besitzt diese Konstruktion. Wir wollen diese Anordnung das Zweiplattenradiometer nennen.

Tangentiales Zweiplattenradiometer: Von der eben beschriebenen Anordnung unterscheidet sich eine von CZERNY und dem Verfasser (32).

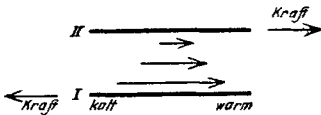


Abb. 3. Tangentiales Zweiplattenradiometer.

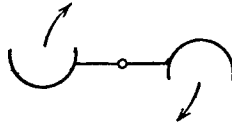


Abb. 4. Halbzylinderradiometer.  
(Aus ZS. f. Phys. 27, 21. 1924.)

untersuchte Radiometerkonstruktion nur durch die Temperaturverteilung und die Beweglichkeit der Platten. Wie Abb. 3 zeigt, wird in der einen (festen) Platte in einer in der Platte liegenden Richtung ein Temperaturgefälle erzeugt. Die andere Platte ist in derselben Richtung beweglich. Diese Anordnung heiße das tangentiale Zweiplattenradiometer.

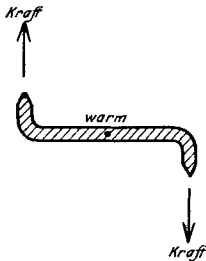


Abb. 5. Spitzenradiometer.

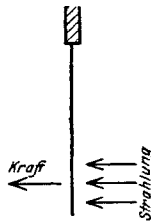


Abb. 6. Fadenradiometer.

Halbzylinderradiometer: Ferner seien schon von CROOKES benutzte Radiometerkonstruktionen erwähnt, bei denen beiderseits blanke metallene Halbkugeln oder Halbzylinder in der aus Abb. 4 ersichtlichen Weise drehbar angeordnet sind. Auch ein „Spitzenradiometer“ (Abb. 5) ist vom Verfasser untersucht worden.

Fadenradiometer: Eine ganz andere Konstruktion stellt das

von REYNOLDS (6) erfundene und von WESTPHAL (24) genauer untersuchte Fadenradiometer dar. Ein Faden (bei WESTPHAL ein berußter Quarzfaden) hängt frei herab (Abb. 6) und wird aus horizontaler Richtung bestrahlt. Die Ausschläge werden mit einem Mikroskop beobachtet und gemessen.

Photophorese: Hierher gehört ferner die Photophorese, die wohl zuerst von THORÉ (4) beobachtet, später von EHRENFÄHT und seinen Schülern (15, 16, 18, 25, 45) genau untersucht wurde. Es handelt sich um Bewegungen, mikroskopischer oder submikroskopischer, in einem Gase suspendierter, jedenfalls in vielen Fällen kugelförmiger Teilchen unter dem Einfluß intensiver einseitiger Bestrahlung. Nach den neuer-

sten Untersuchungen kann kein Zweifel mehr bestehen, daß der Erscheinung neben dem Lichtdruck eine Radiometerwirkung zugrunde liegt.

KNUDSEN-Effekt: Schließlich gehört hierher der bekannte, von KNUDSEN (10) genauer untersuchte, und meist nach ihm benannte Effekt, nämlich die Entstehung eines Druckgefälles, in einem mit Gas gefüllten Rohr, in dem ein Temperaturgefälle in der Längsrichtung herrscht. Daß der Druckunterschied hier mit Manometern und nicht durch die Kraftwirkung auf einen festen Körper gemessen wird, bedingt keinen prinzipiellen Unterschied gegenüber den Radiometerwirkungen.

§ 4. Druckabhängigkeit der Radiometerkräfte. Die Abhängigkeit der Radiometerkräfte vom Gasdruck hat schon CROOKES untersucht.

Er fand, daß der Effekt bei sinkendem Druck zunächst ansteigt, ein Maximum erreicht und dann wieder abfällt. REYNOLDS hat schon bemerkt, daß die Lage des Maximums von dem Verhältnis zwischen Flügeldimensionen und freier Weglänge abhängig ist.

Viel genauer ist die Abhängigkeit vom Druck, sowie von der Natur des Gases in neuester Zeit von WESTPHAL (19, 24) am einseitig erwärmten Einplattenradiometer und am Fadenradiometer untersucht worden. WESTPHAL fand folgendes: Hat der Effekt bei einem beliebigen Druck  $p$  den Wert  $K$  und beim Drucke  $p_0$  den maximalen Wert  $K_0$ , so ist der Verlauf von  $\frac{K}{K_0}$  als Funktion von  $\ln \frac{p}{p_0}$

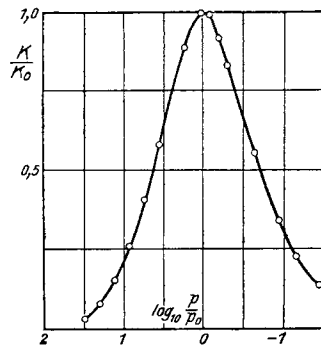


Abb. 7.

Die Kraft als Funktion des Logarithmus des Gasdruckes beim Einplattenradiometer nach Messungen von WESTPHAL. (Aus ZS. f. Phys. I, 433. 1920.)

für Einplattenradiometer von verschiedener Flügelgröße und -gestalt und für verschiedene Gase nahezu derselbe und weicht auch für das

Tabelle 1. Maximalkraft  $K_0$ , zugehöriger Druck  $p_0$  und freie Weglänge  $\lambda_0$  für Einplatten- und Fadenradiometer nach Messungen von WESTPHAL.

Gas	Einplattenradiometer Flügelgröße 0,7 cm × 1,8 cm			Fadenradiometer Fadendicke 0,0025 cm	
	$p_0$ mm Hg	$\lambda_0$ cm	$K_0$ relativ zu Luft	$p_0$ mm Hg	$\lambda_0$ cm
Luft	0,021	0,22	(1,00)	0,93	0,0050
H <sub>2</sub>	0,022	0,39	1,15	0,98	0,0087
Ar	0,024	0,20	1,23	—	—
CO <sub>2</sub>	0,016	0,19	0,84	0,72	0,0042



Fadenradiometer nur wenig davon ab. Der Verlauf ist in Abb. 7 dargestellt. Die Kurve ist symmetrisch in bezug auf die Ordinate des Maximums. Die Werte von  $\rho_0$  und  $K_0$  sind aus der Tabelle 1 zu ersehen.

Die Werte von  $K_0$  sind Relativwerte, bezogen auf Luft = 1. In den Tabellen sind auch die freien Weglängen  $\lambda_0$  beim Drucke  $\rho_0$  eingetragen. Man erkennt, daß sie beim Einplattenradiometer von der Größenordnung der Flügeldimensionen, beim Fadenradiometer von der Größenordnung des Fadendurchmessers sind. Bei der Verwertung dieser Messung ist zu beachten, daß sie bei konstanter Bestrahlung gemacht sind. Die Temperaturverteilung ist also wegen der veränderlichen Wärmeableitung durch das Gas vom Druck abhängig.

Man gelangt hier, wie stets im folgenden, zu einfachen Gesetzmäßigkeiten, wenn man die beiden Grenzfälle „niedrige Dichte“ und „hohe Dichte“ betrachtet. Damit sollen diejenigen Gebiete bezeichnet werden, in denen die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle groß bzw. klein gegen die linearen Dimensionen der Radiometerkonstruktionen sind, wobei unter Umständen noch näher angegeben werden muß, welche Linear-dimensionen maßgebend sind. Für diese Grenzgebiete ergeben die WESTPHALSCHEN Messungen Proportionalität von  $K$  mit  $\rho$  bei kleiner Dichte, Proportionalität mit  $\frac{1}{\rho}$  bei großer Dichte. In diesen Gebieten ist auch die Temperaturverteilung konstant, weil bei kleiner Dichte der Wärmeverlust der Flügel durch das Gas klein gegen den Verlust durch Strahlung und bei großer Dichte das Wärmeleitvermögen des Gases von der Dichte unabhängig ist.

Dieselben Grenzgesetze sind auch für die meisten anderen Radiometerkonstruktionen festgestellt worden. So haben die (angenäherte) Proportionalität von  $K$  mit  $\frac{1}{\rho}$  bei großen Dichten SCHMUDDE für das Einplattenradiometer im Wärmestrom, CZERNY und HETTNER für das gewöhnliche und für das tangentielle Zweiplattenradiometer, KNUDSEN für den KNUDSEN-Effekt nachgewiesen. Die Proportionalität von  $K$  mit  $\rho$  bedarf, wie wir noch sehen werden, kaum eines Nachweises. Sie wurde von KNUDSEN zur Druckmessung mit Hilfe des Zweiplattenradiometers („absolutes Manometer“) benutzt und von ihm auch für den KNUDSEN-Effekt festgestellt.

Für die Photophorese ist neuerdings von MATTAUCH (45) dieselbe Druckabhängigkeit festgestellt worden, wie für das Einplattenradiometer.

**§ 5. Abhängigkeit von der Temperaturverteilung.** Rein experimentell ist bisher in dieser Beziehung fast nur die Frage untersucht worden, wie sich die Radiometerkraft ändert, wenn eine bestimmte Temperaturverteilung  $t(x, y, z)$  in eine ihr proportionale Verteilung  $ct(x, y, z)$  übergeht, wo  $t$  die ursprüngliche Temperaturerhöhung gegenüber der Um-

gebung und  $c$  ein konstanter Faktor ist. Denn um solche Änderungen handelt es sich, wenn man die Intensität der Bestrahlung oder der elektrischen Heizung variiert, ohne ihre räumliche Verteilung zu ändern, wenigstens dann, wenn die Temperaturunterschiede klein sind. Schon CROOKES fand, daß die Radiometerkraft der auffallenden Strahlungsenergie, also auch der Temperaturerhöhung proportional ist. Durch wirkliche Messung der Temperaturunterschiede wurde die Proportionalität von CZERNY und HETTNER für das tangentielle Zweiplattenradiometer, von SCHMUDDE für das Einplattenradiometer im Wärmestrom bestätigt. Hiermit ist auch im Einklang, daß in allen Fällen, in denen eine Erwärmung durch eine gleichartige Abkühlung ersetzt wurde, eine Umkehr des Effektes eintrat. (Obiger Faktor  $c < 0$ .)

Besonders genau wird die lineare Abhängigkeit der Radiometerkräfte von der Temperaturverteilung, durch einen Versuch von GERLACH und MADELUNG (29) bewiesen. Diese maßen den Ausschlag des Einplattenradiometers für eine bestimmte Bestrahlung. Dann ließen sie von beiden Seiten verhältnismäßig große Strahlungsenergien auffallen, die so abgeglichen waren, daß sie allein keinen Ausschlag hervorriefen. Es zeigte sich, daß hierdurch die Wirkung der ursprünglichen Strahlung nicht verändert wurde. Ferner haben CZERNY und der Verfasser folgenden Versuch mit einem Zweiplattenradiometer ausgeführt: Es wurde die eine Platte bestrahlt und der Ausschlag gemessen, dann wurde die andere Platte bestrahlt und wieder der Ausschlag bestimmt. Schließlich wurden beide Platten gleichzeitig in derselben Weise wie vorher bestrahlt; dann war der Ausschlag gleich der Summe der ursprünglichen Ausschläge.

Diese Versuche sprechen also dafür, daß bei Übereinanderlagerung zweier Temperaturverteilungen auch die Radiometerkräfte sich addieren: gehören zu den Temperaturverteilungen  $t_1(x, y, z)$  und  $t_2(x, y, z)$  die Kräfte  $\mathfrak{R}_1$  und  $\mathfrak{R}_2$ , so gehört zu der Verteilung  $t_1 + t_2$  die Kraft  $\mathfrak{R}_1 + \mathfrak{R}_2$ .

Auch der KNUDSEN-Effekt ist den Temperaturdifferenzen proportional, solange diese klein sind.

**§ 6. Richtung und Größe der Radiometerkräfte.** Die Richtung der Kraft geht beim Einplattenradiometer im allgemeinen von der bestrahlten zur unbestrahlten Seite, stimmt also mit der Richtung der Strahlung überein. Man nennt den Effekt dann positiv. Es gibt aber Fälle, in denen die Krafrichtung die entgegengesetzte ist: Negativer Effekt. In einem Teil dieser Fälle erklärt sich die Umkehrung der Krafrichtung einfach durch eine Umkehr der Temperaturverteilung: Man kann z. B. negativen Effekt erhalten, wenn man eine einseitig berußte Glimmerscheibe von der unberußten Seite aus bestrahlt. Es wird dann die Oberfläche der Rußschicht wärmer als die des Glimmers, ebenso wie wenn man von der berußten Seite aus bestrahlt. Es ist eben nicht sehr zweckmäßig, die Krafrichtung mit der Richtung der Bestrahlung zu vergleichen, da beide ja in gar keinem direkten Zusammenhang stehen.

Ebenso erklären sich die negativen Effekte, die GERLACH (21) an Platten aus Molybdänglanz fand, wenn die hintere Oberfläche ein wenig oxydiert war und dadurch die Strahlung wesentlich stärker absorbierte. Hier, wie in anderen Fällen, hängt aber das Auftreten des negativen Effektes von der Energieverteilung der benutzten Strahlung ab, weil der Absorptionskoeffizient des Materials der Platte Funktion der Wellenlänge ist.

Es sind aber auch negative Effekte beobachtet worden an dünn beruhten Metallflügeln bei Bestrahlung von der beruhten Seite aus (CROOKES [1], E. PRINGSHEIM [7], GERLACH und WESTPHAL [17]). Doch tritt hier der negative Effekt nur oberhalb einiger Zehntelmillimeter *Hg* auf, und geht bei niedrigerem Druck in den positiven Effekt über. Auch hier kann die Rückseite des Metalls wärmer werden als die Vorderseite des Rußes. Denn bei dünner Rußschicht wird ein Teil der Strahlung erst vom Metall absorbiert und dieser Teil wird vorzugsweise nach der Rückseite des Metalls geleitet. Daß der negative Effekt bei niedrigen Drucken nicht mehr auftritt, erklärt sich dann durch die von GERLACH (14) gefundene Druckabhängigkeit des Wärmeleitvermögens des Rußes. Dieses hat bei einigen Zehntelmillimetern *Hg* ein Minimum und nimmt nach niedrigeren Drucken hin stark zu.

Diese verhältnismäßig triviale Erklärung des negativen Effektes trifft aber nicht in allen Fällen zu. Das geht daraus hervor, daß negative Effekte bei hohen Drucken auch an beiderseits blanken Metallflügeln (GERLACH und GOLSSEN [28]) und bisweilen auch an Flügeln beobachtet wurden, die einseitig mit Platinmohr geschwärzt waren (GERLACH und WESTPHAL [17]), dessen Leitvermögen nicht vom Druck abhängt. Wir kommen hierauf bei den Halbzylinderradiometern zurück.

Beim Einplattenradiometer im Wärmestrom sind absolute Messungen der Radiometerkraft von SCHMUDDE ausgeführt worden. Die Kraft hat die Richtung des Temperaturgefälles (vgl. Abb. 1) und ihre Größe *K* in Dyn für kreisförmige Platten vom Durchmesser *d*, umgerechnet auf ein Temperaturgefälle von 1° pro Zentimeter, geht aus der folgenden Tabelle 2 hervor.

Tabelle 2. Kraft in Dyn beim Einplattenradiometer im Wärmestrom für ein Temperaturgefälle von 1°/cm nach Messungen von SCHMUDDE. Das Radiometerplättchen befand sich in je 0,47 cm Abstand von den Platten, die zur Erzeugung des Wärmestroms dienten.

Gas	Druck mm <i>Hg</i>	Durchmesser des Plättchens		
		0,32 cm	0,70 cm	1,0 cm
Luft	0,2	$0,43 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$
<i>Ar</i>	0,2	—	—	$3,1 \cdot 10^{-3}$
<i>H<sub>2</sub></i>	0,67	$0,70 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$

Für das Zweiplattenradiometer ist eine rohe absolute Bestimmung von CZERNY und dem Verfasser ausgeführt worden. Sie fanden für kreisförmige Platten von 6 mm Durchmesser und 2 mm Abstand bei Bestrahlung der einen (geschwärzten) Platte mit 1 HK aus 1 m Entfernung ( $\delta T = \text{etwa } 0,05$ ) in Luft von 1,5 mm Druck eine abstoßende Kraft von etwa  $0,7 \cdot 10^{-4}$  Dyn, bei 0,04 mm Druck die maximale Kraft von etwa  $3 \cdot 10^{-4}$  Dyn. Auch aus der Empfindlichkeit des vom Verfasser (44) konstruierten Meßinstrumentes, das ein Zweiplattenradiometer darstellt, läßt sich die Größe der Kraft berechnen.

Das Zweiplattenradiometer bei niedriger Gasdichte ist identisch mit dem absoluten Manometer von KNUDSEN. Wird die eine Platte erwärmt ( $T_0 + \delta T$ ), so erfährt die andere ( $T_0$ ) eine abstoßende Kraft, deren Größe pro Quadratcentimeter Oberfläche sich beim Druck  $p_0$  zu

$$K = \frac{1}{4} \frac{p_0}{T_0} \delta T \quad (1)$$

ergab, unabhängig vom Plattenabstand, solange  $\lambda$  groß gegen den Plattenabstand war.

Ausführliche Messungen sind von CZERNY und dem Verfasser für das tangentiale Zweiplattenradiometer bei hoher Dichte ausgeführt worden. Die Platte mit dem Temperaturgefälle war fest, die andere parallel zur Richtung des Temperaturgefälles beweglich. Es wurde also die Kraftkomponente in dieser Richtung gemessen: sie war dem Temperaturgefälle entgegengesetzt. Die Größe der Kraft ergab sich dem Abstand der Platten umgekehrt proportional. Für Platten von 1 cm  $\times$  1 cm im Abstände von 1 mm, ein Temperaturgefälle von 1° pro Zentimeter und einen Druck von 1 mm Hg (Proportionalität war herab bis etwa 0,5 mm Hg vorhanden) ergaben sich folgende Werte von  $K$  in Dyn.

Tabelle 3. Kraft in Dyn beim tangentialen Zweiplattenradiometer nach Messungen von CZERNY und HETTNER. Plattengröße 1 cm  $\times$  1 cm, Abstand 1 mm, Temperaturgefälle 1°/cm, Druck 1 mm Hg.

	Luft	$H_2$	He
$K$	$0,87 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$5,8 \cdot 10^{-3}$

Die Halbzylinder-, Halbkugel- und Spitzenradiometer bewegen sich unabhängig von der Art der Bestrahlung so, daß die Kanten oder Spitzen vorangehen.

Dieses Verhalten schien dem Verfasser eine Erklärungsmöglichkeit für den negativen Effekt an scheinbar ebenen, beiderseits blanken oder schwach beruhten Metallflügeln zu bieten. Auf seine Veranlassung untersuchte REIGROTZKI das Verhalten von ganz schwach zylinderförmig gekrümmten Metallflügeln. Es ergab sich in der Tat, daß bei beiderseits blanken Metallflügeln schon bei einer ohne Hilfsmittel nicht wahrnehmbaren Krümmung unabhängig von der Bestrahlungsrichtung stets die konkave Seite voranging. Dies war bei hohem Druck auch dann noch

der Fall, wenn die konkave Seite schwach berußt war und bestrahlt wurde. Doch ging der Effekt schon bei um so höherem Druck in den positiven über, je dicker die Rußschicht war.

Beim Fadenradiometer wurde stets nur positiver Effekt beobachtet. Die absolute Größe der Kraft ist nicht gemessen.

Die Photophorese hat bei Edelmetallen stets positive, bei *Bi*, *Pb* und *S* stets negative Richtung. Bei *Se* und *Te* ist sie je nach der Modifikation und der Größe der Teilchen positiv oder negativ. RUBINOWICZ (22), sowie G. LASKI und F. ZERNER (23) haben durch Berechnung der absorbierten elektromagnetischen Energie und der Temperaturverteilung für Kugeln gezeigt, daß bei kleinem Absorptionskoeffizienten die Rückseite der Kugeln wärmer als die Vorderseite werden kann, so daß die Möglichkeit eines negativen Effektes gegeben ist. Die Größenordnung der Kraft wurde von EHRENHAF und PARANKIEWICZ (15, 16) für Probekörper vom Radius  $10^{-5}$  cm aus verschiedenem Material in  $N_2$  und  $Ar$  zu  $10^{-11}$  bis  $10^{-10}$  Dyn gefunden.

Beim KNUDSEN-Effekt hat das Druckgefälle dieselbe Richtung wie das Temperaturgefälle. KNUDSEN hat eine halbempirische Formel für das Verhältnis  $\frac{dp}{dT}$  zwischen Druck- und Temperaturgefälle aufgestellt und ihre Konstanten für  $H_2$  genau bestimmt. Aus dieser Formel ergibt sich für  $\lambda \ll r$  ( $r$  = Röhrenradius) unabhängig von der Rohrlänge

$$\frac{dp}{dT} = 5,04 \left(\frac{\lambda}{r}\right)^2 \frac{p}{T} \quad (2)$$

und für  $\lambda \gg r$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{2} \frac{p}{T}. \quad (3)$$

Also ist auch hier wieder der Druckunterschied für große Dichte proportional  $\frac{1}{p}$  ( $\lambda \sim \frac{1}{p}$ ), für kleine Dichte proportional  $p$ .

Zweiter Teil.

### Theorie der Radiometerkräfte.

§ 7. Einteilung nach der Gasdichte. Obgleich die Versuche, die Radiometerkräfte theoretisch zu deuten, so alt sind wie die Kenntnis des Effektes überhaupt, existiert eine ganz allgemein gültige Theorie auch heute noch nicht. In allen theoretischen Arbeiten über die Radiometerkräfte wird vielmehr ausdrücklich oder stillschweigend die Gasdichte als so groß oder so klein angenommen, daß die mittlere freie Weglänge der Moleküle klein oder groß gegen bestimmte Lineardimensionen des Radiometersystems ist. Das Gebiet, in dem die freie Weglänge von derselben Größenordnung ist wie die maßgebenden Dimensionen des Apparates, bietet besondere Schwierigkeiten, wie das übrigens auch bei

allen anderen Problemen der kinetischen Gastheorie der Fall ist. Wir unterscheiden also auch hier die genannten Grenzfälle und kommen erst zum Schluß auf das Zwischengebiet zu sprechen.

### Erster Abschnitt des zweiten Teils.

#### Niedrige Gasdichte.

§ 8. Die Zahl der Stöße und das Reflexionsgesetz. Den Radiometereffekt bei niedriger Gasdichte theoretisch zu behandeln, ist erst verhältnismäßig spät versucht worden, weil es erst einer fortgeschrittenen Vakuumtechnik gelang, diesen Fall überhaupt zu realisieren und niedrige Gasdrucke exakt zu messen. KNUDSEN, der sich zuerst eingehend experimentell mit den mechanischen und thermischen Erscheinungen in derartig stark verdünnten Gasen beschäftigte, hat aber sogleich auch die Theorie dieser Erscheinungen, darunter auch der Radiometerkräfte, im wesentlichen entwickelt.

Die Theorie ist bei niedrigen Dichten bedeutend einfacher als bei hohen. Solange nämlich die freie Weglänge groß gegen die Dimensionen des Gefäßes oder auch nur desjenigen Gebietes ist, in dem Temperaturunterschiede vorhanden sind, ist die Zahl der Moleküle, die in der Zeiteinheit auf die Einheit der Oberfläche eines festen Körpers oder auf irgendeine gedachte Flächeneinheit auftreffen, wie man leicht erkennt, im stationären Zustand überall dieselbe. Druckunterschiede entstehen also nur dadurch, daß die Moleküle durch Reflexion an verschiedenen temperierten Oberflächen verschiedene mittlere Geschwindigkeiten bekommen. Eine Radiometerkraft auf einen festen Körper kann also dadurch zustande kommen, daß verschiedene Teile seiner Oberfläche verschiedenen temperierten anderen Oberflächen gegenüberstehen und infolgedessen von Molekülen verschiedener mittlerer Geschwindigkeit getroffen werden; oder dadurch, daß die Oberfläche des Körpers selbst ungleich temperiert ist, und infolgedessen die auftreffenden Moleküle mit verschiedener mittlerer Geschwindigkeit reflektiert. Der erste Fall ist z. B. beim absoluten Manometer realisiert, der zweite beim gewöhnlichen Einplattenradiometer, beim Fadenradiometer und bei der Photophorese.

Für die quantitative Formulierung muß man das Reflexionsgesetz der Gasmoleküle an der Oberfläche fester Körper kennen. Die Erfahrung ergibt, daß mindestens der größte Teil der Moleküle diffus reflektiert wird, d. h., daß alle Reflexionsrichtungen gleich wahrscheinlich sind, unabhängig von der Einfallrichtung. Hinsichtlich der Geschwindigkeit pflegt man das Gesetz nach KNUDSEN so zu formulieren: Hat der feste Körper die Temperatur  $T_1$  und entsprechen den mittleren Geschwindigkeiten der einfallenden und reflektierten Moleküle die Temperaturen  $T_0$  und  $T$ , so ist

$$T - T_0 = \alpha (T_1 - T_0), \quad (4)$$

wo der Akkommodationskoeffizient  $\alpha$  vom Gas und der Körperoberfläche abhängt und in den meisten Fällen zwischen etwa 0,8 und 1 liegt, während er für Wasserstoff wesentlich kleiner sein kann.

**§ 9. Druckabhängigkeit der Kräfte.** Da in dem in Rede stehenden Druckgebiet Zusammenstöße untereinander nicht in Betracht kommen, so sind die Moleküle voneinander völlig unabhängig. Daraus folgt ohne weiteres, daß alle von den Molekülen verursachten Effekte, also auch die Radiometerkräfte, unter sonst gleichen Verhältnissen der Zahl der Moleküle in der Volumeneinheit, also dem Druck (gemessen an irgendeiner Stelle) proportional sind. Das gilt auch dann noch, wenn die freie Weglänge nur gegen die Dimensionen desjenigen Gebietes groß ist, in dem überhaupt Temperaturdifferenzen vorhanden sind. Denn dann kann man sich dieses Gebiet von einer Fläche umschlossen denken, die überall von diesem Gebiet weit entfernt ist und in deren Inneren keine Zusammenstöße stattfinden. Es ändert sich im Inneren dieser Fläche dann nichts, wenn man sie durch eine materielle Wand ersetzt. Beim Fadenradiometer genügt es also z. B., wenn die freie Weglänge gegen den Faden-durchmesser groß ist, der gegen die Gefäßdimensionen verschwindend sein kann.

Diese Proportionalität mit dem Druck wird, wie wir im experimentellen Teil gesehen haben, in allen Fällen, in denen sie untersucht ist, von der Erfahrung bestätigt, so beim gewöhnlichen Einplattenradiometer, beim Zweiplattenradiometer, beim Fadenradiometer und beim KNUDSEN-Effekt.

**§ 10. Größe und Richtung der Kräfte.** Die Größe und Richtung der Radiometerkraft läßt sich besonders einfach berechnen, wenn nur der Körper, für den die Kraft bestimmt werden soll, Temperaturunterschiede  $\delta T$  gegenüber der Umgebung ( $T_0$ ) aufweist und von allen Punkten der Gefäßwandung aus gesehen unter einem kleinen räumlichen Winkel erscheint. Dann wird die Oberfläche dieses Körpers nur von Molekülen getroffen, deren mittlere Geschwindigkeit der Temperatur  $T_0$  entspricht, und Druckunterschiede kommen nur dadurch zustande, daß jedes Oberflächenelement  $d\sigma$  die Moleküle mit einer mittleren Geschwindigkeit entsprechend der Temperatur  $T_0 + \alpha\delta T$  reflektiert. Da nun, wie wir sahen, die Zahl der Stöße pro Zeit- und Flächeneinheit überall dieselbe ist, so ist der Druck, also der pro Zeit- und Flächeneinheit übertragene Impuls der mittleren Geschwindigkeit, also mit  $\sqrt{T}$  proportional. Entspricht der Temperatur  $T_0$  der Druck  $p_0$ , so wird der Druck an der Stelle  $d\sigma$  der Oberfläche unseres Körpers

$$p_0 + \delta p = \frac{p_0}{2} + \frac{p_0}{2} \sqrt{\frac{T_0 + \alpha\delta T}{T_0}},$$

oder wenn  $\delta T \ll T_0$  ist,

$$p_0 + \delta p = \frac{p_0}{2} + \frac{p_0}{2} \left( 1 + \frac{\alpha}{2} \frac{\delta T}{T_0} \right),$$

$$\delta p = \frac{\alpha}{4} p_0 \frac{\delta T}{T_0}. \quad (5)$$

Ist die Komponente  $K$  der Radiometerkraft in irgendeiner Richtung zu bestimmen und ist  $\vartheta$  der Winkel zwischen dieser Richtung und der inneren Normalen von  $d\sigma$ , so wird

$$K = \int \delta p \cos \vartheta d\sigma = \frac{1}{4} \frac{p_0}{T_0} \int \alpha \delta T \cos \vartheta d\sigma. \quad (6)$$

Kann man eine warme und eine kalte Seite unterscheiden, so ist die Kraft natürlich im allgemeinen von der warmen zur kalten Seite gerichtet, wie es die Beobachtungen am Einplatten- und Fadenradiometer bestätigen. Immerhin kann, wenn  $\alpha$  auf beiden Seiten verschiedene Werte hat, auch der umgekehrte Fall eintreten.

Auf Grund von Formel (6) ist z. B. die Radiometerkraft auf Kugeln im Hinblick auf die Photophorese von RUBINOWICZ (22) berechnet worden.

Wenn sich in der Nähe des erwärmten festen Körpers andere feste Körper befinden, so ist zu berücksichtigen, daß auch die mittlere Geschwindigkeit der auftreffenden Moleküle nicht der Temperatur  $T_0$  zu entsprechen braucht, weil dann dieselben Moleküle die Körperoberfläche zum zweiten Male treffen können, ohne vorher durch genügend viele Reflexionen wieder die  $T_0$  entsprechende mittlere Geschwindigkeit angenommen zu haben. Auch auf die nicht erwärmten Körper wirken Kräfte, wenn sie von Molekülen getroffen werden, die vorher von erwärmten Körpern reflektiert wurden. Prinzipielle Schwierigkeiten können bei der Berechnung der Kräfte nicht entstehen.

Besonders wichtig ist der von KNUDSEN behandelte Fall des Zweiplattenradiometers (absolutes Manometer), bei dem sich in der Umgebung von der Temperatur  $T_0$  zwei Platten von den Temperaturen  $T_0$  und  $T_0 + \delta T$  in einem Abstand gegenüberstehen, der klein gegen die Dimensionen der Platten ist. Eine einfache Betrachtung führt zu der von der Erfahrung genau bestätigten Formel (I, § 6). Der Wert von  $K$  ist unabhängig vom Akkommodationskoeffizienten (falls dieser für beide Platten derselbe ist), wodurch sich der Name „absolutes Manometer“ rechtfertigt<sup>1</sup>.

Eine ähnliche Betrachtung, wie sie uns zu Formel (5) führte, läßt sich auch für den KNUDSEN-Effekt bei niedrigem Druck anstellen. Da im stationären Zustand an jeder Stelle der Röhre und in beiden Richtungen gleichviel Moleküle passieren müssen, muß der Druck proportional der mittleren Geschwindigkeit  $\bar{v}$ , also auch proportional  $\sqrt{T}$  sein. Das ergibt  $\frac{dp}{p} = \frac{1}{2} \frac{dT}{T}$ , also Formel (3, § 6).

<sup>1</sup> Unter andern Annahmen über das Reflexionsgesetz und für verschiedene Beschaffenheit der beiden Platten sind Formeln für das absolute Manometer von SMOLUCHOWSKI (13) und von SEXL (39) hergeleitet worden.



Man sieht, daß in den für niedrige Dichten geltenden Formeln die Natur des Gases entweder überhaupt nicht, oder nur in Gestalt des Akkommodationskoeffizienten vorkommt, der für verschiedene Gase nur wenig variiert. Die Proportionalität aller Effekte mit dem Druck gilt also nicht nur für jedes Gas einzeln, sondern es ist der Proportionalitätsfaktor für verschiedene Gase genau oder nahezu derselbe.

Für niedrige Dichten liegt also eine sehr befriedigende und von der Erfahrung durchaus bestätigte Theorie vor. Eine Verbesserung wäre nur noch möglich durch genauere Untersuchung der Reflexionsgesetze von Gasmolekülen an verschiedenen festen Wänden.

## Zweiter Abschnitt des zweiten Teils.

### Hohe Gasdichte.

§ 11. **Der Unterschied gegenüber niedriger Gasdichte.** Wir machen nun über die Dichte des Gases die entgegengesetzte Annahme wie bisher, nehmen sie also so groß an, daß die freie Weglänge klein gegen alle maßgebenden Dimensionen der Radiometerkonstruktion ist. Die Erklärung der Radiometerkräfte, die nur für geringe Dichte zutrifft, wird vielfach ohne einschränkende Annahme über die Dichte gegeben. Wenn man z. B. an das Einplattenradiometer denkt, so wird die von der warmen nach der kalten Seite gerichtete Kraft dadurch erklärt, daß die Moleküle auf der warmen Seite mit größerer Geschwindigkeit reflektiert werden und dadurch mehr Impuls pro Zeiteinheit übertragen als auf der kalten Seite. Diese Erklärung ist bei großer Dichte falsch, wie übrigens schon CROOKES erkannt hat, und zwar deshalb, weil sie nicht berücksichtigt, daß auch die *Zahl* der in der Zeiteinheit auftreffenden Moleküle auf beiden Seiten verschieden ist. Da die Dichte des Gases proportional  $\frac{1}{T}$ , die mittlere Geschwindigkeit proportional  $\sqrt{T}$  ist, ist die Zahl der Stöße auf eine Fläche proportional  $\frac{1}{\sqrt{T}}$ , und dies ergibt für beide Seiten der Platte einen Unterschied, der den Unterschied zwischen den mit  $\sqrt{T}$  proportionalen mittleren Impulsen der Moleküle gerade kompensiert. Doch bedarf es dieser Überlegung gar nicht; denn indem man die Dichte proportional  $\frac{1}{T}$  setzt, macht man schon davon Gebrauch, daß der Druck auch in einem ungleich temperierten ruhenden Gase überall, also auch auf beiden Seiten der Platte, derselbe ist.

§ 12. **Der Maxwellsche Drucktensor.** Die Konstanz des Druckes  $p$  in einem ruhenden, ungleich temperierten Gase gilt nun aber genau nur im homogenen Wärmestrom, sonst nur in erster Näherung. Schon MAXWELL (5) hat in seinen Arbeiten über kinetische Gastheorie gezeigt, daß, wenn die zweiten Ableitungen der Temperatur nach den Koordinaten von 0 verschieden sind, der Druck auf ein Flächenelement nicht mehr

normal ist, von der Orientierung des Flächenelementes im Raum abhängt und auch im Gleichgewichtszustand Funktion des Ortes ist. In unserer jetzigen Ausdrucksweise ist also der Druck  $p$  nicht mehr ein Skalar, sondern wie im Gleichgewichtszustand sonst nur in einem festen Körper, ein symmetrischer Tensor. Seine Komponenten sind

$$\left. \begin{aligned} p_{\mu\nu} &= p_0 \delta_{\mu\nu} + \frac{3R\eta^2}{M p_0} \frac{\partial^2 T}{\partial x_\mu \partial x_\nu} = p_0 \delta_{\mu\nu} + \frac{3\eta^2}{\rho T} \frac{\partial^2 T}{\partial x_\mu \partial x_\nu} \\ \delta_{\mu\nu} &= \begin{cases} 1 & \text{für } \mu = \nu \\ 0 & \text{für } \mu \neq \nu \end{cases} \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

oder angenähert

$$p_{\mu\nu} = p_0 \delta_{\mu\nu} + \frac{p_0 \lambda^2}{T} \frac{\partial^2 T}{\partial x_\mu \partial x_\nu}, \quad (8)$$

wo die  $x_\mu$  rechtwinklige Koordinaten,  $p_0$  eine Konstante (Druck in Gebieten, in denen  $T = \text{const.}$ ),  $R$  die Gaskonstante,  $\eta$  der Reibungskoeffizient und  $M$  das Molekulargewicht des Gases ist. Die Hauptdruckachsen fallen also mit denjenigen drei Richtungen zusammen, in denen die zweite Ableitung der Temperatur Extremwerte hat. Jedes Volumenelement im Inneren des Gases ist unter dem Einfluß dieser Druckverteilung im Gleichgewicht. Denn da die Temperaturverteilung stationär ist, ist

$$\Delta T = 0, \quad (9)$$

folglich

$$\text{Div } p = 0. \quad (10)$$

Diese Drucke können nun durchaus die Größenordnung der beobachteten Radiometerkräfte erreichen, aber schon MAXWELL fand, daß sie nicht zu einer Kraft auf einen festen Körper führen, sondern sich stets gegenseitig aufheben, unabhängig von der Gestalt des festen Körpers und der Temperaturverteilung auf seiner Oberfläche. Man kann dies auch so auffassen, daß die von dem Gas auf den festen Körper ausgeübten Normaldrucke durch die Tangentialdrucke gerade kompensiert werden.

Nun ist allerdings, wie auch schon MAXWELL erkannt hat, die durch Formel (7) gegebene Druckverteilung kein strenger Gleichgewichtszustand, weil an der Oberfläche der festen Körper Tangentialdrucke auftreten, unter deren Einfluß Gleitung des Gases stattfinden wird. Dadurch wird die Temperaturverteilung gestört und das Problem so kompliziert, daß MAXWELL nicht versucht hat, es zu lösen. Aber eine Überschlagsrechnung lehrt, daß die Gleitung, die ja der freien Weglänge proportional und daher bei hoher Dichte gering ist, die Temperaturverteilung nur unwesentlich stören kann. Sieht man von dieser Störung ab, so wird die Gleitung nur die Tangentialdrucke verringern, und es wird ein Effekt im Sinne der Normaldrucke übrig bleiben. Dieser Differenzeffekt wird aber von geringerer Größenordnung sein als die Normaldrucke. Denn

eine einfache Überlegung zeigt, daß die Tangentialdrucke durch die Gleitung nur um den Bruchteil  $\frac{\lambda}{l}$  verringert werden, wo  $l$  eine Länge von der Größenordnung der Dimensionen des festen Körpers ist. Man bekommt also für die Radiometerdrucke den Ausdruck

$$\frac{\lambda}{l} \frac{p_0 \lambda^2}{T} \frac{\partial^2 T}{\partial x_\mu \partial x_\nu}. \quad (11)$$

Diese Drucke sind von geringerer Größenordnung als die beobachteten; außerdem sind sie nicht proportional  $\frac{1}{p}$ . Das schließt natürlich nicht aus, daß sie bei geeigneter Versuchsanordnung zu beobachten wären.

Auch O. REYNOLDS (6) hat diese Drucke, und zwar mit Berücksichtigung der Gleitung, behandelt. Seine Ergebnisse sind aber nicht in Übereinstimmung mit den beobachteten Kräften.

§ 13. **Der E. Einsteinsche Drucktensor.** In neuester Zeit ist eine Berechnung des Drucktensors in einem ungleich temperierten Gas von Frl. E. EINSTEIN (26) ausgeführt worden, wobei die Annäherung in gewisser Hinsicht weiter getrieben wurde als von MAXWELL. E. EINSTEIN setzt zwar die zweiten Ableitungen der Temperatur = 0, berücksichtigt aber noch die Quadrate und Produkte der ersten Ableitungen. Sie findet für die Komponenten des Drucktensors<sup>1</sup>

$$p_{\mu\nu} = p_0 \delta_{\mu\nu} + \frac{81}{16} \frac{\eta^2}{\rho T^2} \left\{ 2 \frac{\partial T}{\partial x_\mu} \frac{\partial T}{\partial x_\nu} - \left[ \left( \frac{\partial T}{\partial x_1} \right)^2 + \left( \frac{\partial T}{\partial x_2} \right)^2 + \left( \frac{\partial T}{\partial x_3} \right)^2 \right] \delta_{\mu\nu} \right\}. \quad (12)$$

Auch diese Drucke genügen der Gleichung (10), bewirken also keine Strömung im Innern des Gases. Aber sie heben sich bei der Integration über die Oberfläche eines festen Körpers im allgemeinen nicht fort. Trotzdem können sie nicht die beobachteten sein; denn erstens zeigt die Erfahrung, wie wir sahen, daß die Radiometerkräfte linear, keinesfalls quadratisch von der Temperaturverteilung abhängen. Zweitens ergibt die Anwendung auf den in § 6 beschriebenen Versuch von CZERNY und dem Verfasser mit dem gewöhnlichen Zweiplattenradiometer bei 1,5 mm Druck eine Kraft von etwa  $10^{-8}$  Dyn, also etwa den 10<sup>4</sup>ten Teil der beobachteten Kraft.

§ 14. **Die thermische Gleitung.** Die in einem ruhenden Gas auftretenden Druckunterschiede sind also zu klein, um die beobachteten Kräfte zu erklären. Dies brachte den Verfasser vor einigen Jahren auf den Gedanken, daß im Gase materielle Strömungen stattfinden müßten, deren Geschwindigkeit von höherer Größenordnung als die durch die MAXWELLSchen Tangentialdrucke bewirkte Gleitung sein mußte. Die Ursache einer solchen Strömung kann nur an der Oberfläche der festen Körper zu suchen sein, denn im Inneren des Gases verbürgt Gleichung (10) das Gleichgewicht. Nun ist in der Tat eine solche Strömung schon von

<sup>1</sup> In ihrer Formel (30) ist  $\varphi_\mu = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x_\mu}$  und  $\kappa = \frac{15}{4} \frac{R}{M} \eta$  gesetzt worden.

MAXWELL (5, Scient. Pap. S. 703) berechnet und von KNUDSEN, zunächst unabhängig von MAXWELL, zur Erklärung des KNUDSEN-Effektes bei hoher Dichte herangezogen worden. Zur Deutung der Radiometerkräfte aber wurde sie nicht benutzt. Wir wollen diese Erscheinung „thermische Gleitung“ nennen und uns ihre Entstehungsursache durch eine qualitative Überlegung klarmachen.

Wir betrachten (Abb. 8) ein ruhendes Gas in Berührung mit der ebenen Oberfläche eines festen Körpers, die wir uns horizontal denken. Es bestehe ein Temperaturgefälle parallel zu dieser Ebene im Gas und im festen Körper; es sei etwa rechts warm, links kalt. Dann wird ein Oberflächenelement des festen Körpers von rechts von Molekülen getroffen, die von Stellen höherer Temperatur, also niedrigerer Dichte kommen, von links von Molekülen, die von Stellen niedrigerer Temperatur, also höherer Dichte kommen. Wir haben also von rechts eine dünne Folge schneller Moleküle, von links eine dichte Folge langsamer Moleküle. Da die Zahl der Stöße von rechts und von links im ruhenden Gas dieselbe sein muß, wird im ganzen nach links gerichteter Impuls auf den festen Körper übertragen. Wenn der Körper die Moleküle geometrisch und mit unveränderter Geschwindigkeit reflektierte, würde dieser Impuls bei der Reflexion an das Gas zurückgegeben. Da er aber diffus reflektiert, ist das nicht der Fall, und wir sehen, daß der Zustand nicht stationär sein kann. Wir können ihn aber stationär machen, indem wir den festen Körper nach links in Bewegung setzen. Dann bekommen alle reflektierten Moleküle eine Geschwindigkeitskomponente nach links und bei geeigneter Größe dieser Komponente wird dadurch gerade der vom Gas abgegebene Impuls vom festen Körper zurückgegeben.

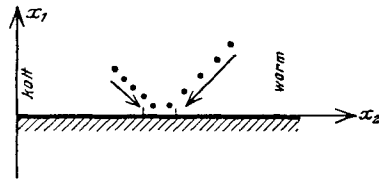


Abb. 8. Zur Theorie der thermischen Gleitung.

Die genaue, vom Verfasser (3I) für einatomige Gase durchgeführte Rechnung führt zu folgender Grenzbedingung

$$u_2 - \gamma \frac{\partial u_2}{\partial x_1} = \frac{3}{4} \frac{\eta}{\varrho T} \frac{\partial T}{\partial x_2} = \frac{1}{5} \frac{\kappa}{p} \frac{\partial T}{\partial x_2} = \frac{3}{4} \frac{R \eta}{M p} \frac{\partial T}{\partial x_2} \text{ für } x_1 = 0. \quad (13)$$

Die Lage der Achsen ergibt sich aus Abb. 8.  $u_2$  ist die Geschwindigkeitskomponente in der Richtung  $x_2$ .  $\eta$  ist der Reibungskoeffizient,  $\kappa$  das Wärmeleitvermögen des Gases,  $\gamma$  der Gleitungskoeffizient, eine Länge von der Größenordnung  $\lambda$ . Ist  $\frac{\partial T}{\partial x_2} = 0$ , so ergibt sich die gewöhnliche Grenzbedingung. Ist aber  $\frac{\partial T}{\partial x_2} \neq 0$ , so ergibt sich auch bei ruhenden festen Körpern eine Strömung des Gases. Wenn alle Dimensionen groß gegen  $\lambda$  sind, so ist  $|u_2| \gg \left| \gamma \frac{\partial u_2}{\partial x_1} \right|$ , und es ergibt sich eine Strömung  $u_2$ ,

die dem Wärmestrom  $\propto \frac{\partial T}{\partial x_2}$  proportional, aber entgegengesetzt gerichtet und dem Druck umgekehrt proportional ist. Z. B. ergibt sich für Luft von Zimmertemperatur (die Anwendung auf mehratomige Gase wird näherungsweise erlaubt sein),

$$\frac{3}{4} \frac{R\eta}{M} = 392,$$

also wird für ein Temperaturgefälle von  $1^\circ$  pro Zentimeter

$$u_2 = \frac{392}{p},$$

also gleich 1 cm pro Sekunde für

$$p = 392 \frac{\text{Dyn}}{\text{cm}^2} = 0,294 \text{ mm Hg.}$$

§ 15. **Der Fundamentalversuch.** Um nun die Existenz dieser thermischen Gleitung und die Gültigkeit der Formel (13) möglichst direkt nachzuweisen, stellten CZERNY und der Verfasser die oben beschriebenen Versuche mit dem tangentialen Zweiplattenradiometer an. Zwischen den Platten muß sich dann eine Strömung ausbilden, wie sie durch Abb. 3 angedeutet ist, die die bewegliche Platte durch Reibung mitzunehmen sucht. Die Rechnung (31) ergibt für die Radiometerkraft pro Quadratcentimeter den Wert ( $a$  = Plattenabstand)

$$K = \frac{3}{4} \frac{\eta^2}{\varrho T a} \frac{\partial T}{\partial x_2}. \quad (14)$$

Die Versuche, die mit Luft,  $H_2$  und  $He$  angestellt wurden, bestätigten diese Formel innerhalb der Fehlergrenzen, die allerdings wegen der Randkorrekturen ziemlich groß waren. Da die thermische Gleitung, wie wir sehen werden, die Radiometererscheinungen bei hoher Dichte erklärt, muß man das tangential Zweiplattenradiometer als den Fundamentalversuch dieses Erscheinungsgebietes bezeichnen.

§ 16. **Anwendung auf die übrigen Radiometerkonstruktionen.** Die thermische Gleitung liefert nun sofort auch die Erklärung für die Wirkungsweise des gewöhnlichen Zweiplattenradiometers, wenn man bedenkt, daß in einer im dichten Gas befindlichen Platte bei gleichmäßiger Bestrahlung wegen der besseren Wärmeableitung am Rande stets ein Temperaturgefälle von der Mitte zum Rande entsteht. Das Gesetz der thermischen Gleitung führt daher zu der Strömung von Abb. 2a, wenn nur eine Platte bestrahlt wird, und zu der Strömung von Abb. 2b, wenn beide Platten bestrahlt werden. Diese Strömungen müssen einen Überdruck zwischen den Platten hervorrufen, so daß eine abstoßende Kraft zustande kommt. Erwärmt man dagegen die eine Platte vom Rande aus, so kehrt sich das Temperaturgefälle und damit die Strömung und die Krafrichtung um. In der Tat ergab ein von CZERNY und dem Verfasser angestellter Versuch in diesem Falle eine Anziehung der Platten. Dies ist ein schlagender Beweis dafür, daß es nicht auf die durchschnitt-

liche Temperatur der Platten, sondern auf das Temperaturgefälle in den Platten ankommt<sup>1</sup>.

Die Strömung und Kraft für das gewöhnliche Zweiplattenradiometer mit runden Platten ist von G. FANSELAU (43) exakt berechnet worden. Die Strömung zeigt Abb. 9; für die Kraft ergibt sich

$$K = 3\pi\eta^2 \frac{R}{M\phi} \delta T \left( \frac{3}{4} \frac{\rho_0^2}{a^2} + 1 \right), \quad (15)$$

wo  $\delta T$  die Temperaturdifferenz zwischen Mitte und Rand und  $\rho_0$  der Radius,  $a$  der Abstand der Platten ist.

Auch die Wirkungsweise der Halbzylinder-, Halbkugel- und Spitzenradiometer wird durch die thermische Gleitung verständlich. Eine Kante oder Spitze an einem erwärmten festen Körper wird stets kühler sein als dieser. Es entsteht also ein Temperaturgefälle nach der Kante hin und daher eine Strömung und eine Kraft, wie durch Abb. 10 angedeutet. Die Kraft kommt ähnlich zustande wie bei dem Vorgang in Abb. 3 die Kraft auf Platte I. Ebenso erklären sich dann auch die negativen Effekte an blanken oder schwach beruhten Metallplatten, für die wir ja eine Krümmung verantwortlich machten. Man versteht dann auch, warum diese Effekte bei niedrigem Druck in positive Effekte übergehen. Denn sobald man sich nicht mehr in dem Druckgebiet der thermischen Gleitung befindet, kann eine Radiometerkraft nur durch die (wenn auch noch so kleine) Temperaturdifferenz beider Seiten der Platte zustande kommen, und diese Kraft wird dann positive Richtung haben.

Strömung und Kraft beim Fadenradiometer sind ebenfalls von FANSELAU berechnet worden für den Fall, daß der Faden in der Achse eines zylindrischen Gefäßes hängt. Abb. 11 zeigt die Stromlinien. Zu einer quantitativen Prüfung reichen die Versuchsdaten nicht aus.

Im Hinblick auf die Photophorese sind vom Verfasser Strömung und Kraft für Kugeln berechnet worden, da die von LASKI und ZERNER (23)

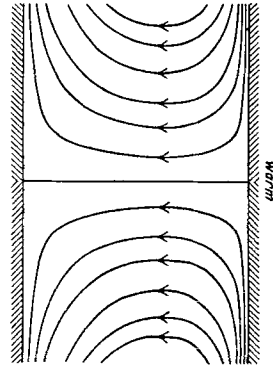


Abb. 9. Stromlinien für das gewöhnliche Zweiplattenradiometer mit kreisförmigen Platten (berechnet von FANSELAU). (Aus FANSELAU, Diss. Berlin 1927,



Abb. 10. Strömung und Kraft für eine Kante. (Aus ZS. f. Phys. 27, 21. 1924.)

<sup>1</sup> Damit ist auch das Ergebnis von SEXL (39) widerlegt, der die Kraft für das Zweiplattenradiometer durch das Temperaturgefälle zwischen den Platten ausdrückt. Der Fehler seiner Rechnung liegt darin, daß er die Dichte des Gases als unabhängig vom Ort annimmt. Aus demselben Grunde ist übrigens auch die Betrachtung von STERNTHAL (40) über das Einplattenradiometer unrichtig.

für diesen Fall ausgeführte Berechnung der Radiometerkraft als unrichtig nachgewiesen wurde (38). Die Strömung ist aus Abb. 12 zu ersehen. Auf den Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen kommen wir später zurück.

Was schließlich den KNUDSEN-Effekt betrifft, so ist zu seiner Erklärung bei hoher Dichte schon von KNUDSEN selbst die thermische

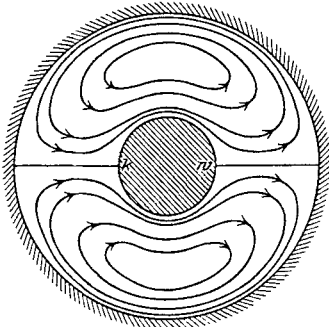


Abb. 11. Stromlinien für das Fadenradiometer (berechnet von FANSELAU). (Aus FANSELAU, Diss. Berlin 1927.)

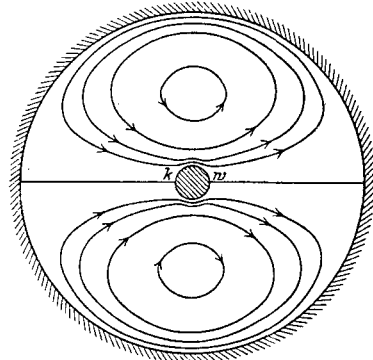


Abb. 12. Stromlinien für eine Kugel (Photophorese), berechnet von HETTNER. (Aus ZS. f. Phys. 37, 187. 1926.)

Gleitung herangezogen worden. Diese bewirkt in der Nähe der Röhrenwandung eine Strömung in der Richtung wachsender Temperatur. Durch diese Strömung wird sich ein Druckgefälle ausbilden, das in der Umgebung der Röhrenachse eine entgegengesetzte Strömung hervorruft, die solange anwächst, bis im stationären Zustand durch jeden Querschnitt in beiden Richtungen gleich viel Gas strömt. Die Geschwindigkeitsverteilung (Abb. 13) ist parabelförmig wie bei der POISEUILLESchen Strömung, nur ist die Geschwindigkeit nicht am Rande, sondern auf einem bestimmten, im Inneren gelegenen Zylinder = 0. Formel (13), die genauer ist als die von KNUDSEN benutzte, führt in der Tat zu der empirischen Formel (2), allerdings für  $H_2$  mit dem Zahlenfaktor 3,7 statt 5,04. Der Unterschied erklärt sich vielleicht dadurch, daß (13) nur für einatomige Gase abgeleitet worden ist.

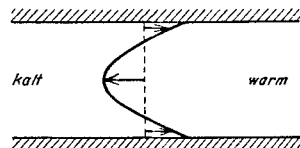


Abb. 13. Strömung in einem Rohr (KNUDSEN-Effekt bei hoher Dichte).

§ 17. Das Einplattenradiometer und seine Theorie von A. Einstein. Eine besondere Betrachtung erfordert das Einplattenradiometer, weil bei Dichten, bei denen überhaupt ein wesentlicher Effekt vorhanden ist, die freie Weglänge nicht klein, sondern höchstens groß gegen die üblichen Dicken der Platten ist. Da nun hier eine Temperaturdifferenz

zwischen der Vorder- und Rückseite und zwar auch am Rande besteht, so ist die Voraussetzung für die Gültigkeit des Gesetzes der thermischen Gleitung ( $\lambda$  klein gegen alle maßgebenden Dimensionen) nicht erfüllt. Immerhin ergibt eine Überlegung, die der qualitativen Betrachtung von § 14 ähnlich ist, daß auch hier am Rande der Platten eine Strömung entstehen muß, die von der kalten zur warmen Seite gerichtet ist. Dem entspricht eine Kraft von der warmen zur kalten Seite.

Von einem etwas anderen Gesichtspunkte aus hat A. EINSTEIN (30) das Einplattenradiometer behandelt. Er betrachtet zunächst das Einplattenradiometer im Wärmestrom und untersucht den Gleichgewichtszustand des Gases an der Plattenoberfläche und in großer Entfernung von ihr. An der Plattenoberfläche muß „Druckgleichgewicht“ herrschen, d. h.  $N\bar{v}^2$  muß auf beiden Seiten der Platte denselben Wert haben ( $N$  = Zahl der Moleküle pro Kubikzentimeter), im freien Gas aber muß „Strömungsgleichgewicht“ herrschen, d. h. die Größe  $N\bar{v}$ , die die Zahl der Moleküle angibt, die die Flächeneinheit in der Zeiteinheit passieren, muß in der Richtung des Wärmestromes und in der entgegengesetzten Richtung denselben Wert haben. In der Nähe des Randes der Platte muß also ein Übergang vom Druckgleichgewicht zum Strömungsgleichgewicht stattfinden. Infolgedessen herrscht am Rande der Platte auf einem Streifen von der Breite  $\lambda$  kein völliges Druckgleichgewicht, so daß eine Radiometerkraft zustande kommt. EINSTEIN findet für die Kraft pro Längeneinheit des Randes den Wert

$$K = \frac{1}{2} \frac{p\lambda^2}{T} \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (16)$$

Die Messungen von SCHMUDDE (§ 6) bestätigen diese Formel, wenigstens unter der Annahme, daß sich ein zweiter Effekt überlagert, der wahrscheinlich von der Strömung herrührt, die auch hier am Rande des Radiometerplättchens auftreten muß. Diese Strömung ruft Druckunterschiede zwischen dem Radiometerplättchen und den Platten, die zur Erzeugung des Wärmestromes dienen, hervor. Die Kraft ist nämlich stark abhängig von den Abständen dieser Platten vom Radiometerplättchen und wächst nicht dessen Randlänge proportional, sondern schneller.

Ähnliche Überlegungen stellt nun auch A. EINSTEIN für das gewöhnliche Einplattenradiometer an. Er findet hier die Kraft

$$K = \frac{p\lambda}{T} \delta T, \quad (17)$$

wo  $\delta T$  die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Seiten der Platte ist. Diese Formel ist nun deshalb überraschend, weil sie eine vom Druck unabhängige Kraft liefert, wenigstens solange man  $\delta T$  als druckunabhängig betrachtet, während doch die Erfahrung unzweifelhaft die Proportionalität mit  $\frac{1}{p}$  liefert. MARSH, CONDON und LOEB (36, 37) haben



allerdings durch direkte Messungen von  $\delta T$  eine starke Veränderlichkeit mit dem Druck festgestellt und glauben hierdurch die Druckabhängigkeit der Kraft erklären zu können. Dem Verfasser erscheint aber diese Erklärung nicht annehmbar, weil eigentlich nicht einzusehen ist, warum  $\delta T$  proportional  $\frac{1}{p}$  sein soll.

Das Einplattenradiometer macht also wegen der verschiedenen Größenordnung seiner Dimensionen für hohe Dichte der Theorie noch Schwierigkeiten, während in den Fällen, wo alle maßgebenden Dimensionen groß gegen  $\lambda$  sind, die Theorie als gesichert gelten kann.

### Dritter Abschnitt des zweiten Teils.

#### Beliebige Gasdichte.

§ 18. Die Behandlung des Zwischengebietes. Obgleich man durch das Verständnis der Radiometererscheinungen bei hoher und bei niedriger Dichte schon einigermaßen befriedigt wird, so ist es doch wünschenswert, auch über das Zwischengebiet Bescheid zu wissen. Denn in diesem Zwischengebiet liegt das Maximum der Kraft, das für Meßinstrumente von Interesse ist, und manche Messungen, namentlich diejenigen über die Photophorese, liegen fast ausschließlich in diesem Gebiet. Da die Theorie sich hier bisher nicht hat durchführen lassen<sup>1</sup>, ist eine vom Verfasser angegebene Interpolationsformel von Nutzen. Hinsichtlich der Druckabhängigkeit läßt sich die Kraft in der Form

$$K = \frac{A}{p} \text{ für große } p, \quad (18)$$

$$K = Bp \text{ für kleine } p, \quad (19)$$

und daher sowohl für große, wie für kleine  $p$  in der Form

$$\frac{1}{K} = \frac{p}{A} + \frac{1}{Bp} \quad (20)$$

schreiben. Haben  $A$  und  $B$  gleiches Vorzeichen, so kann man

$$\sqrt{\frac{A}{B}} = p_0, \quad \ln \frac{p}{p_0} = x \quad (21)$$

setzen und bekommt

$$K = \frac{\sqrt{AB}}{\frac{p}{p_0} + \frac{p_0}{p}} = \frac{\sqrt{AB}}{e^x + e^{-x}}. \quad (22)$$

Wenn man nun die Annahme macht, daß diese Formel auch noch für mittlere Drucke gültig ist, so erreicht die Kraft für  $x = 0$  oder  $p = p_0$  den Maximalwert

$$K_0 = \frac{1}{2} \sqrt{AB}, \quad (23)$$

<sup>1</sup> In einer Arbeit über das absolute Manometer hat DEBYE (12) die Betrachtungen von KNUDSEN auf höhere Gasdichte ausgedehnt. Doch gelten auch seine Rechnungen nicht für beliebige Dichte.

und es wird

$$\frac{K}{K_0} = \frac{2}{\frac{p}{p_0} + \frac{p_0}{p}} = \frac{2}{e^x + e^{-x}}. \quad (24)$$

Die Kurve, die  $\frac{K}{K_0}$  als Funktion von  $x$  darstellt, ist also universell und symmetrisch in bezug auf die Ordinate  $x = 0$ , entsprechend den WESTPHALSchen Messungen am Einplatten- und Fadenradiometer. In den Abb. 14 und 15 sind diese Messungen, sowie der Verlauf der Funktionen (18), (19) und (22) eingetragen. Abszisse ist  $x = \ln \frac{p}{p_0}$ , Ordinate die Kraft in willkürlichem Maß. Die Konstante  $\sqrt{AB}$  ist so bestimmt,

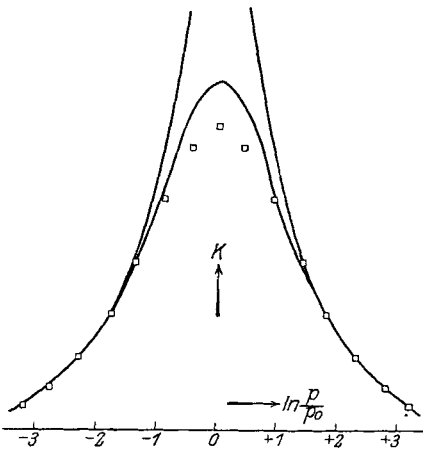


Abb. 14.

Vergleich von Theorie und Messung für das Einplattenradiometer. (Aus ZS. f. Phys. 37, 189. 1926.)

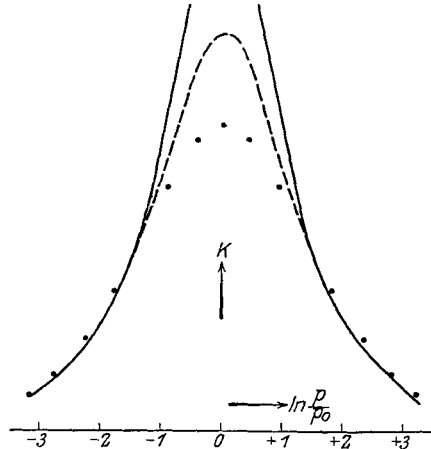


Abb. 15.

Vergleich von Theorie und Messung für das Fadenradiometer. (Aus ZS. f. Phys. 37, 190. 1926.)

daß die Kurve durch *einen* (nicht auf dem interpolierten Stück liegenden) Beobachtungspunkt geht. Das interpolierte (gestrichelte) Stück stimmt naturgemäß lange nicht so gut mit den Beobachtungen wie der auf- und der absteigende Ast, liefert aber doch noch ungefähr richtige Werte.

Die Konstante  $B$  ist für verschiedene Gase unter sonst gleichen Umständen angenähert dieselbe. Auch Relativwerte der Konstanten  $A$  für verschiedene Gase kann man für die WESTPHALSchen Messungen abschätzen, wobei zu berücksichtigen ist, daß dieselbe Bestrahlung bei hoher Dichte verschiedene Temperaturdifferenzen hervorruft infolge des verschiedenen Wärmeleitvermögens der Gase. Die Relativwerte von  $p_0$  und  $K_0$  ergeben sich dann aus den Formeln (21) und (23) in Übereinstimmung mit den Messungen (Tabelle 1).

Diese Art der Interpolation ist nicht mehr möglich, wenn die Kon-

stanten  $A$  und  $B$  verschiedenes Vorzeichen haben, wenn also die Kraft bei hoher und niedriger Dichte entgegengesetzte Richtung hat. Dann

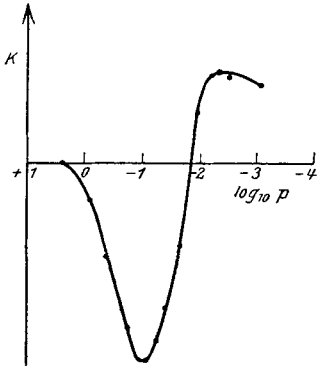


Abb. 16. Radiometer mit negativem Effekt bei hoher Dichte, positivem Effekt bei niedriger Dichte (nach Messungen von HETTNER).

kann auch die Druckkurve nicht mehr symmetrisch sein. Um hierfür ein Beispiel zu geben, hat der Verfasser gelegentlich eine Druckkurve aufgenommen mit einem Radiometer, dessen Flügel aus einer vorderseits geschwärzten Metallplatte bestand mit nach vorn gebogenen Rändern. Im Gebiet der thermischen Gleitung muß ein solches Radiometer negativen Effekt geben infolge des in Abb. 10 veranschaulichten Vorganges, im Gebiet niedriger Dichte aber positiven Effekt infolge der Temperaturdifferenz beider Seiten des Flügels. Das Ergebnis zeigt Abb. 16; von Symmetrie ist nicht mehr die Rede.

§ 19. Anwendung auf die Photo-phorese. Die Formel (24) wurde vom Verfasser auch auf die Photophoresemessungen angewandt, die I. MATTAUCH bei verschiedenen Gasdrucken an demselben Probekörper ausgeführt hat. Schon die damals vorliegenden spärlichen Beobachtungen

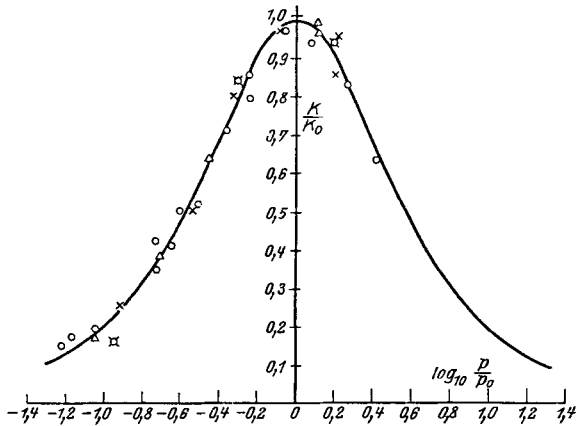


Abb. 17. Vergleich von Theorie und Messung für die Photophorese. (Aus Ann. d. Phys. 85, 978. 1928).

ergaben eine gute Übereinstimmung; inzwischen hat MATTAUCH ein sehr viel reicheres Beobachtungsmaterial (45) veröffentlicht. Das Ergebnis ist aus Abb. 17 zu ersehen, in der für sechs verschiedene  $Se$ -Probekörper die Werte von  $\frac{K}{K_0}$  als Funktion von  $\ln \frac{p}{p_0}$  aufgetragen sind. Die Kurve

ist nach Formel (24) berechnet. Die Übereinstimmung ist so vollkommen, daß ein Zweifel an der radiometrischen Natur der photophoretischen Kräfte nicht mehr bestehen kann.

Vom Verfasser sind auch die Werte der Konstanten  $A$  und  $B$  für kugelförmige Probekörper berechnet worden. Es ergibt sich hieraus der zur Maximalkraft gehörige Druck  $p_0$  in seiner Abhängigkeit vom Kugelradius, auch in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen. Bei diesem Druck, der für die üblichen Kugelradien in der Nähe des Atmosphärendruckes liegt, ist die freie Weglänge von der Größenordnung des Kugelradius. Die geringe Abhängigkeit der photophoretischen Kraft von der Natur des Gases kommt für die beobachteten Fälle ebenfalls heraus. Prinzipiell aber muß eine solche Abhängigkeit, außer bei niedriger Dichte, vorhanden sein.

#### Literaturverzeichnis.

Das folgende Literaturverzeichnis enthält Arbeiten über die Radiometerkräfte, einschließlich Knudseneffekt und Photophorese. Aus der großen Fülle der älteren Arbeiten sind nur einige besonders wichtige angeführt. Erst von etwa 1910 an wurde Vollständigkeit angestrebt. Der Bericht enthält auch einige bisher nicht veröffentlichte Versuchsergebnisse von CZERNY und dem Verf., von REIGROTZKI und von SCHMUDDÉ.

1. CROOKES, W.: Phil. Trans. **164**, 501, 1874; **165**, 519, 1875; **166**, 326, 1876; **168**, 243, 1878; **170**, 87, 1880.
2. SCHUSTER, A.: Phil. Trans. **166**, 715, 1876.
3. STONEY, G. I. und MOSS, R. I.: Proc. Roy. Soc. **25**, 553, 1877; Phil. Mag. **4**, 67, 1877.
4. THORÉ, M.: Les Mondes (2) **42**, 181 und 585, 1877.
5. MAXWELL, CL.: Phil. Trans. **170**, 231, 1880; Scient. Pap. **2**, 681, Cambridge 1890.
6. REYNOLDS, O.: Phil. Trans. **170**, 727, 1880; Phil. Mag. **11**, 335, 1881; Scient. Pap. **1**, 257 und 384, Cambridge 1890.
7. PRINGSHEIM, E.: Diss. Berlin 1882.
8. NICHOLS, E. F.: Wied. Ann. **60**, 401, 1897; Astrophys. Journ. **13**, 104, 1901.
9. COBLENTZ, W. W.: Bull. Bur. of Stand. **4**, 404, 1907/8.
10. KNUDSEN, M.: Ann. d. Phys. **31**, 205, 633; **33**, 1435, 1910; **34**, 593; **35**, 389, 1911.
11. KNUDSEN, M.: Ann. d. Phys. **32**, 809, 1910; **36**, 871, 1911.
12. DEBYE, P.: Phys. ZS. **11**, 1115, 1260, 1910.
13. v. SMOLUCHOWSKI, M.: Ann. d. Phys. **35**, 983, 1911.
14. GERLACH, W.: Ann. d. Phys. **50**, 245, 1916.
15. EHRENHAF, F.: Ann. d. Phys. **56**, 81, 1918.
16. PARANKIEWICZ, I.: Ann. d. Phys. **57**, 489, 1918.
17. GERLACH, W. und WESTPHAL, W.: Verh. d. Dt. Phys. Ges. **21**, 218, 1919.
18. MATTAUCH, I.: Wien. Ber. **129** [2a] 867, 1920.
19. WESTPHAL, W.: ZS. f. Phys. **1**, 92 und 431, 1920.
20. WESTPHAL, W.: ZS. f. Phys. **1**, 256, 1920.
21. GERLACH, W.: ZS. f. Phys. **2**, 207, 1920.
22. RUBINOWICZ, A.: Ann. d. Phys. **62**, 691 und 716, 1920; ZS. f. Phys. **6**, 405, 1921.
23. LASKI, G. und ZERNER, F.: ZS. f. Phys. **3**, 224, 1920; **6**, 411, 1921.

24. WESTPHAL, W.: ZS. f. Phys. 4, 222, 1921.
25. MATTAUCH, I.: Phys. ZS. 23, 444, 1922.
26. EINSTEIN, E.: Ann. d. Phys. 69, 241, 1922.
27. GERLACH, W. und ALBACH, H.: ZS. f. Phys. 14, 285, 1923.
28. GERLACH, W. und GOLSEN, A.: ZS. f. Phys. 15, 1, 1923.
29. GERLACH, W. und MADELUNG, E.: ZS. f. Phys. 21, 254, 1924.
30. EINSTEIN, A.: ZS. f. Phys. 27, 1, 1924.
31. HETTNER, G.: ZS. f. Phys. 27, 12, 1924.
32. CZERNY, M. und HETTNER, G.: ZS. f. Phys. 30, 258, 1924.
33. HALPERN, O.: Ann. d. Phys. 73, 457, 1924.
34. GOLSEN, A.: Ann. d. Phys. 73, 624, 1924.
35. TEAR, I. D.: Phys. Rev. 23, 641, 1924; Journ. Opt. Soc. Amer. 11, 81, 1925.
36. MARSH, CONDON und LOEB: Journ. Opt. Soc. Amer. 11, 257, 1925.
37. MARSH: Journ. Opt. Soc. Amer. 12, 135, 1926.
38. HETTNER, G.: ZS. f. Phys. 37, 179, 1926.
39. SEXL, TH.: Ann. d. Phys. 80, 515, 1926; 81, 800, 1926.
40. STERN TAL, A.: ZS. f. Phys. 39, 341, 1926.
41. SANDVIK, O.: Journ. Opt. Soc. Amer. 12, 355, 1926.
42. KNUDSEN, M.: Ann. d. Phys. 83, 797, 1927.
43. FANSELAU, G.: Diss. Berlin 1927.
44. HETTNER, G.: ZS. f. Phys. 47, 499, 1928.
45. MATTAUCH, I.: Ann. d. Phys. 85, 967, 1928.

Abgeschlossen Ende Juni 1928.

Nachtrag bei der Korrektur.

Nach Abschluß dieses Berichtes ist eine Arbeit über das Einplattenradiometer von Frl. I. BLEIBAUM (ZS. f. Phys. 49, 590, 1928) erschienen. Es ist nicht mehr möglich, auf den Inhalt der Arbeit hier näher einzugehen. Doch sei bemerkt, daß ein Gegensatz zwischen der A. EINSTEINSchen Randwirkung und der thermischen Gleitung, wie ihn Frl. BLEIBAUM anzunehmen scheint, nicht vorhanden ist. Es handelt sich vielmehr nur um verschiedene Beschreibungen desselben Vorgangs, und es ist nicht möglich, zwischen beiden Theorien zu „entscheiden.“ Den negativen Effekt führt Frl. BLEIBAUM, in Übereinstimmung mit den Betrachtungen des § 6 u. § 16, auf eine gegen die Strahlung konkave Krümmung des Plättchens zurück.

Ferner hat P. EPSTEIN eine Berechnung der Radiometerkraft auf eine kreisförmige Scheibe bei hohem Druck ausgeführt. Seine Betrachtungen sind dem Verf. bisher leider nur durch eine ganz kurze Inhaltsangabe (Phys. Rev. 31, 914, 1928) bekannt geworden, aus der die benutzte Methode nicht zu ersehen ist. Die Endformeln ergeben Proportionalität der Kraft mit  $\frac{1}{p}$ , in Übereinstimmung mit der Erfahrung.

# Die Elektrokapillarkurve.

Von A. FRUMKIN, Moskau.

Mit 14 Abbildungen.

## Einleitung.

Im Laufe des 19. Jahrhunderts wurden zahlreiche qualitative Beobachtungen über die Veränderung der Form von Quecksilberoberflächen beim Stromdurchgang bekannt. Es blieb aber G. LIPPMANN vorbehalten, den Zusammenhang zwischen der Grenzflächenspannung und der Potentialdifferenz an der Trennungsfläche Quecksilber/Elektrolyt zum ersten Male klar zu erkennen und thermodynamisch zu deuten. LIPPMANN stellte fest, daß die Oberflächenspannung eines kathodisch polarisierten Quecksilbermeniskus zuerst ansteigt, um dann, bei wachsender kathodischer Polarisation wieder zu fallen. Die Elektrokapillarkurve, die den Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung und Potentialdifferenz graphisch darstellt, besteht demnach aus einem aufsteigenden und einem absteigenden Aste. Die kapillarelektrischen Erscheinungen wurden seitdem zum Gegenstande zahlreicher theoretischer und experimenteller Untersuchungen. Die erste molekulartheoretische Deutung dieser Erscheinungen stammt von HELMHOLTZ, der die Doppelschicht an der Grenzfläche Metall/Lösung mit einem Kondensator konstanter Kapazität verglich, woraus die bekannte Parabelgleichung für die Elektrokapillarkurve abgeleitet wurde. WARBURG wies zuerst auf die Bedeutung des Quecksilbersalzgehaltes der Lösung hin und NERNST gelang es nachzuweisen, daß man dieselben Effekte, die bei der Polarisation eines Quecksilbermeniskus beobachtet werden, hervorrufen kann, wenn man die Quecksilberionenkonzentration durch chemische Mittel variiert. Die auf Grund dieser Versuche aufgebaute Theorie der Ausbildung der Doppelschicht verknüpfte das Gebiet der kapillarelektrischen Erscheinungen mit der Theorie der galvanischen Stromerzeugung.

Es wurde von vielen Forschern angenommen und wird mit einigen Einschränkungen auch heute noch oft behauptet, daß die Ermittlung der Lage des Maximums der Elektrokapillarkurve uns bestimmte Schlüsse über die Größe einzelner Potentialsprünge zu machen erlaubt. Dieser vermutete Zusammenhang hat sehr viel dazu beigetragen, das wissenschaftliche Interesse auf das Gebiet der Elektrokapillarität zu lenken; das Bestreben, Argumente für oder gegen die Richtigkeit der auf diese Weise ermittelten Lage des „absoluten Nullpunktes“ zu sammeln, hat

aber andererseits die Forschung von den eigentlichen Problemen der Elektrokapillarität zum Teil abgelenkt.

Es war ein besonderer Verdienst des französischen Physikers GOUY, hervorgehoben zu haben, daß die Gestalt der Elektrokapillarkurve eine charakteristische und eigenartige Funktion der Zusammensetzung der Lösung ist, so daß eine rationelle Theorie dieser Erscheinungen nur auf Grund eines reichhaltigen experimentellen Materials aufgebaut werden kann. Dieses Material wurde auch von GOUY in einer Reihe von muster-gültigen Arbeiten gesammelt und theoretisch bearbeitet. Die Untersuchungen von GOUY zeigten vor allem den Zusammenhang zwischen der Theorie der Elektrokapillarität und der allgemeinen Theorie der Adsorptionserscheinungen. Ähnliche Vorstellungen, aber in einer mehr qualitativen Form, sind auch von FREUNDLICH entwickelt worden.

Im nachfolgenden soll ein Versuch gemacht werden, eine zusammenfassende Darstellung dieses Gebietes auf Grund der GIBBSschen Thermodynamik der Grenzflächen und der Theorie der Adsorptionserscheinungen in Lösungen zu geben<sup>1</sup>. In vielen wesentlichen Punkten schließt sich diese Darstellung den Auffassungen von GOUY eng an.

#### Experimentelle Methoden.

Die Methodik der kapillarelektischen Messungen ist von GOUY (1) auf einen hohen Grad der Genauigkeit gebracht worden. In der Ausführung, die GOUY dem LIPPMANNschen Kapillarelektrometer gegeben hat, wird die Höhe der Quecksilbersäule gemessen, bei der das Quecksilber bis zu einer bestimmten Stelle eines konisch verjüngten Kapillarrohres eindringt, wobei diese Höhe durch Heben und Senken eines Quecksilberreservoirs variiert werden kann. Die Spitze des Kapillarrohres taucht in die zu untersuchende Lösung; die polarisierende Spannung wird an die Quecksilbersäule einerseits, an eine unpolarisierbare Elektrode andererseits angelegt. In den Versuchen von GOUY kam meistens die Hg, norm.  $Na_2SO_4$ ,  $Hg_2SO_4$ -Elektrode zur Verwendung; die in diesem Aufsätze angeführten Daten sind aber, wo nichts anderes angegeben ist, auf eine Normalkalomelektrode umgerechnet. Kapillarelektrometer ähnlicher Konstruktion kamen auch in den Arbeiten von SMITH (2), KRÜGER (20) und FRUMKIN (3) zur Verwendung. Macht man von

<sup>1</sup> Wir wollen uns dabei auf die Arbeiten beschränken, die sich unmittelbar mit der Frage von der Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der P. D. befassen; Nachbargebiete werden nur insofern berührt, als deren Studium für das Verständnis der Theorie der Elektrokapillarkurve wesentlich gewesen ist. Viele wertvolle und interessante Untersuchungen aus den Gebieten der Polarisationserscheinungen, der Überspannung usw., die sich mit den Fragen der Elektrokapillarität eng berühren, aber deren Resultate z. Z. noch von einem einheitlichen theoretischen Standpunkte nicht behandelt werden können, mußten dabei leider unberücksichtigt bleiben.

Kapillarspitzen Gebrauch, deren Durchmesser im verjüngten Teile einige hundertstel Millimeter nicht übersteigt und überzeugt man sich vor jeder Ablesung, daß der Meniskus nach einer oszillatorischen Bewegung zur richtigen Stelle der Kapillarspitze auch wirklich zurückkommt, so gibt dieses Instrument außerordentlich reproduzierbare und von der Wahl der Kapillarspitze unabhängige Werte, wenigstens solange man mit der Konzentration des Elektrolyten nicht unter 0,01 norm. heruntergeht (vgl. z. B. [3]). Besondere Schwierigkeiten begegnet man nur im Falle von Lösungen, die einen kapillaraktiven Bestandteil in geringer Konzentration enthalten, da in diesem Falle der Endwert der Oberflächenspannung sich nur nach einiger Zeit einstellt. Die Zuverlässigkeit der nach dieser Methode erhaltenen Werte folgt insbesondere aus den Daten von GOVY, der aus den nicht ausgeglichenen Beobachtungsergebnissen die zweite Ableitung der Oberflächenspannung nach der Potentialdifferenz berechnen konnte und dabei noch einen vollkommen regelmäßigen Gang dieser Größe fand. Die Werte, die man mit dem gewöhnlichen U-förmigen Kapillarelektrometer erhält, sind viel weniger genau; das Haften des Meniskus an den Gefäßwänden verursacht Fehler, die zu Unregelmäßigkeiten in der aufgenommenen Kurve führen. Diesen Unregelmäßigkeiten ist aber keine prinzipielle Bedeutung zuzuschreiben, wie es LIEBREICH (4) tut, denn mit einer vollkommeneren Anordnung werden sie nie beobachtet. Auf einen Faktor, der eine bestimmte Unsicherheit bei den Messungen mit dem Kapillarelektrometer mit sich bringt, hat zuerst WIEDEBURG (5) hingewiesen. Es ist das der Reststrom  $i$ , der durch das Elektrometer bei der Messung fließt. Zunächst einmal bedingt die Existenz des Reststromes einen Potentialabfall im Elektrometer gleich  $iw$ , wo  $w$  der Widerstand des Systems ist; auf diesen Potentialabfall muß die polarisierende Spannung korrigiert werden, wenn man aus ihr die Potentialdifferenz zwischen der unpolarisierbaren Elektrode und dem Meniskus im Kapillarrohr im stromlosen Zustande  $\varphi$  berechnen will. Diese Korrektur läßt sich aber berechnen und ist, solange die Konzentration des Elektrolyten nicht unter 0,01 norm. geht, recht unbedeutend. Es kann aber nicht a priori behauptet werden, daß der Reststrom die Oberflächenspannung des Hg noch nicht außerdem auf eine andere Weise beeinflusst, daß also der Wert der Oberflächenspannung in einem stromlosen Zustande von dem mit Hilfe des Kapillarelektrometers beobachteten nicht verschieden wäre. HERZFELD (23) hat versucht, den Einfluß des Reststromes unter bestimmten, wie mir scheint, übrigens recht zweifelhaften Annahmen zu berechnen und kommt dabei zu dem Schlusse, daß die Oberflächenspannung des Hg durch den Reststrom um einen Betrag vergrößert werden muß, der im wesentlichen der Größe  $RTc_{Hg_2^{2+}}x$  gleich ist ( $c_{Hg_2^{2+}}$ -Konzentration der  $Hg_2^{2+}$ -Ionen in der Lösung,  $x$ -Abstand vom Meniskus bis zur Mündung der Kapillarspitze). Bei den in der Praxis in Betracht kommenden  $c_{Hg_2^{2+}}$ - und  $x$ -Werten würde dieses Glied schon



merklich ins Gewicht fallen, das Experiment zeigt aber keine merkliche Abhängigkeit der gemessenen Werte der Oberflächenspannung von  $c_{Hg_2}$  und  $\alpha$ , wie man sie nach dieser Theorie erwarten sollte, so daß ein Einfluß des Reststromes von dieser Größenordnung wohl nicht besteht. Jedenfalls wird man, um den Reststrom nicht unnötig zu vergrößern, bei kapillarelektischen Messungen von solchen Lösungen Gebrauch machen, die einen möglichst kleinen Hg-Salzgehalt haben. BENNEWITZ und DELIJANNIS (6) haben vor kurzem versucht, eine Elektrokapillarkurve stromlos aufzunehmen, indem sie das Tropfengewicht von Quecksilber in Lösungen bestimmten, in denen die Potentialdifferenz Lösung/Hg nicht durch Polarisation, sondern durch Verdünnung variiert wurde. Diese Potentialdifferenz wurde am ruhenden Quecksilber in derselben Lösung gemessen. BENNEWITZ und DELIJANNIS erhielten dabei Resultate, die völlig verschieden waren von denen, die man mit einem Kapillarelektrometer in denselben Lösungen bekommt, insbesondere lag das Maximum der auf diese Weise ermittelten Elektrokapillarkurve bei einem ganz anderen  $\varphi$ -Werte. Unveröffentlichte Messungen von FR. OBRUTSCHEWA haben aber gezeigt, daß die Ursache dieser Diskrepanz darin liegt, daß das tropfende Quecksilber in diesen Lösungen ein von dem ruhenden Quecksilber ganz verschiedenes Potential hat. Sorgt man dafür, daß die Potentiale gleich werden, indem man das tropfende Quecksilber mit dem ruhenden kurzschließt, so bekommt man Werte, die mit denen mittels eines Kapillarelektrometers beobachteten gut übereinstimmen. Kapillarelektische Messungen, die ohne Hilfe eines Kapillarelektrometers ausgeführt wären, liegen im übrigen nur in beschränkter Zahl vor und zeichnen sich, abgesehen von einigen Bestimmungen von GOUY (7) nach der Methode der flachen Tropfen, durch keinen hohen Grad von Zuverlässigkeit aus (vergl. noch [67]). Insbesondere scheinen Messungen von KUÇERA (8), der das Gewicht von fallenden Tropfen bei verschiedenen Polarisierungen bestimmte, zum Teil durch störende Einflüsse entstellt zu sein. Die wenigen Zahlen, die GOUY nach der Methode der flachen Tropfen erhielt, stimmen mit den Angaben des Kapillarelektrometers gut überein. Aus den erhaltenen Daten berechnet GOUY den Wert der maximalen Oberflächenspannung an der Grenzfläche Hg/reines Wasser oder Hg/0,01 norm.  $Na_2SO_4$  in abs. Einheiten zu  $426,7 - 0,17 (t^0 - 18^0)$ . Die relativen Werte, die man mittels des Kapillarelektrometers bekommt, wurden von mir stets mit Hilfe dieser Zahl auf absolute Werte umgerechnet. Eine Nachprüfung der mit dem Kapillarelektrometer erhaltenen Resultate mit Hilfe anderer zuverlässiger Methoden erscheint höchst wünschenswert; solange diese aber ausbleibt, ist man genötigt, sich auf die Resultate, die mit dem Elektrometer in seiner vollkommeneren Ausführung erhalten worden sind, zu beschränken.

Wie in der Einleitung schon erwähnt wurde, besteht die Elektrokapillarkurve aus einem aufsteigenden (positiven) und einem absteigen-

den (negativen) Aste (Abb. 1). Die Oberflächenspannung steigt entlang dem positiven Aste bei steigendem  $\varphi$  (wachsende kathodische Polarisation), erreicht ein Maximum, um dann wieder zu fallen, wenn man auf den absteigenden Ast kommt. Den  $\varphi$ -Wert, welcher dem Maximum entspricht, bezeichnen wir mit  $\varphi_{\max}$ ; der Wert  $\varphi = 0$  entspricht dem Potential der Normalkalomelektrode (mit Ausnahme der Abb. 4 und 5).

Der kleinste  $\varphi$ -Wert, bei dem die Messungen noch möglich sind, definiert die Lage des anodischen Endes der Kurve (Abb. 1, A); der größte  $\varphi$ -Wert auf ähnliche Weise die Lage des kathodischen Endes (Abb. 1, K).

Man ist genötigt, die Messungen von der anodischen Seite bei einem bestimmten  $\varphi$ -Werte abzubrechen, weil bei der Verkleinerung des  $\varphi$ -Wertes schließlich die Bildung eines unlöslichen Salzes unter Steifwerden des Meniskus einsetzt, oder das Quecksilber in die Lösung geht und der Reststrom stark anwächst. In verdünnteren Lösungen verliert übrigen

der Meniskus seine Beweglichkeit, noch ehe man diesen Punkt erreicht, so daß die Messungen früher abgebrochen werden müssen. Bei wachsender kathodischer Polarisation tritt schließlich Wasserstoffentwicklung oder Amalgambildung auf; in verdünnteren Lösungen setzt auch in diesem Falle das Anwachsen der Größe  $i\omega$  den Messungen noch viel früher ein Ende. Diese Auseinandersetzungen werden genügen, um das Verständnis der nachfolgenden theoretischen Entwicklungen zu ermöglichen.

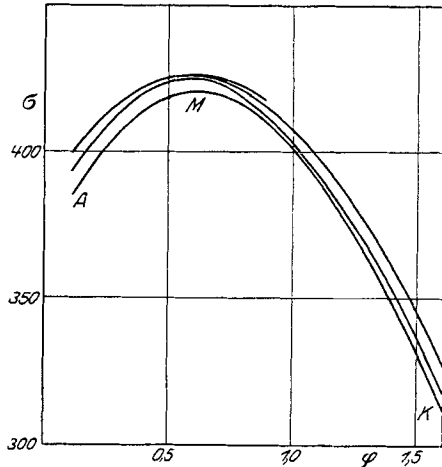


Abb. 1.  $\text{KNO}_3$ , 0,001, 0,01, 0,1 und 1,0 norm. (von oben nach unten).

### Thermodynamische Grundlagen der Elektrokapillarität.

Die Grundlagen der GIBBSschen Thermodynamik der Grenzflächen sind im Artikel von H. CASSEL im 6. Bande der „Ergebnisse“ wiedergegeben worden und wir brauchen dementsprechend hier nur dasjenige zu wiederholen, was für das Verständnis unseres speziellen Falles notwendig ist.

Ein Tropfen Quecksilber befinde sich im Gleichgewichte mit einer wässrigen Lösung. Bezeichnen wir mit  $v_1$  das Volumen des Tropfens, mit  $v_2$  das Volumen der Lösung, mit  $c_1$  und  $c_2$  die Volumkonzentrationen eines beliebigen unabhängigen Bestandteiles des Systems, mit  $s$  die

Größe der Trennungsfläche, mit  $M$  die Gesamtmenge des Bestandteiles im System. Dann kann man eine Größe  $\Gamma$ , die Oberflächendichte, durch die Gleichung definieren

$$\Gamma = \frac{M - v_1 c_1 - v_2 c_2}{s}.$$

Diese Definition wird nur dann vollständig, wenn wir auf irgendwelche Weise die Lage der Trennungsfläche fixieren, denn nur in diesem Falle kann man die Größen  $v_1$  und  $v_2$  einzeln genau angeben. Die allgemeine Gleichgewichtsbedingung von GIBBS bei konstanter Temperatur lautet (9):

$$d\sigma = - \sum \Gamma_i d\mu_i,$$

wo  $\sigma$  die Grenzflächenspannung ist und die Größen  $\mu_i$  die thermodynamischen Potentiale einzelner Bestandteile sind; die Summierung ist auf alle unabhängigen Bestandteile auszudehnen. Für unseren speziellen Fall wollen wir diese Gleichung wie folgt schreiben:

$$d\sigma = - \Gamma_{Hg} d\mu_{Hg} - \Gamma_{H_2O} d\mu_{H_2O} - \Gamma_{Hg_2^{+}} d\mu_{Hg_2^{+}} - \sum \Gamma_i d\mu_i. \quad (1)$$

Die Größen  $\mu_{Hg}$ ,  $\mu_{H_2O}$  und  $\mu_{Hg_2^{+}}$  sind die thermodynamischen Potentiale des  $Hg$ -Metalls, des Lösungsmittels und der  $Hg_2^{+}$ -Ionen in der Lösung,  $\Gamma_{Hg}$ ,  $\Gamma_{H_2O}$  und  $\Gamma_{Hg_2^{+}}$  die Oberflächendichten dieser Bestandteile. Die Glieder  $\Gamma_i d\mu_i$  beziehen sich auf alle übrigen unabhängigen Bestandteile. Statt  $Hg$ -Metall und  $Hg_2^{+}$ -Ionen kann man auch, wie SCHOFIELD (10) dieses tut, die  $Hg_2^{+}$ -Ionen und die Elektronen als unabhängige Bestandteile wählen, was aber nur eine formal verschiedene Ausdrucksweise ist. Haben wir reines  $Hg$  und kein Amalgam vor uns, so ist  $d\mu_{Hg} = 0$ . Wir wollen jetzt über die Lage der Trennungsfläche so verfügen, daß  $\Gamma_{H_2O} = 0$  wird. Wegen der hohen Volumdichte des Wassers fällt die auf diese Weise definierte Trennungsfläche mit der molekularen Trennungsfläche  $Hg$ /Lösung nahe zusammen. Die Größen  $\Gamma$  definieren jetzt die Mengen jedes Bestandteiles, die der Lösung zugeführt werden müssen, um bei der Vergrößerung der  $Hg$ -Oberfläche auf 1 qcm die Konzentration des entsprechenden Bestandteiles in der Lösung konstant zu erhalten, was den Bedingungen bei der experimentellen Bestimmung der Größen  $\Gamma$  am ehesten entspricht. Wir bekommen jetzt statt Gl. (1):

$$d\sigma = - \Gamma_{Hg_2^{+}} d\mu_{Hg_2^{+}} - \sum \Gamma_i d\mu_i. \quad (2)$$

Wir wollen jetzt auf die Größe  $\Gamma_{Hg_2^{+}}$  näher eingehen. Zunächst sei bemerkt, daß für die Gültigkeit der Gl. (2) es vollkommen belanglos ist, ob das Quecksilber tatsächlich in der Lösung nur in Form von  $Hg_2^{+}$ -Ionen vorkommt oder ob daneben noch andere Ionen oder Moleküle existieren.

Die Einführung der  $Hg_2^{+}$ -Ionen in die Lösung kann nun auf die Weise geschehen, daß eine gewisse Menge Elektrizität  $E$  durch die  $Hg$ -Oberfläche in die Lösung geschickt wird; dann gilt:

$$\Gamma_{Hg_2^{+}} = \frac{E}{2F}. \quad (3)$$

Weiterhin können wir statt  $d\mu_{Hg_2}$  die Größe  $d\varphi$  einführen, wenn wir mit  $\varphi$  die Potentialdifferenz zwischen Lösung und  $Hg$  bezeichnen (gegen eine beliebige Bezugs elektrode gemessen), da

$$d\mu_{Hg_2} = -2F d\varphi. \quad (4)$$

Das elektrische Potential der Lösung wird dabei als konstant betrachtet. Aus (2), (3) und (4) folgt

$$d\sigma = E d\varphi - \sum \Gamma_i d\mu_i. \quad (5)$$

Polarisieren wir eine  $Hg$ -Oberfläche in einer Lösung, in der die  $Hg$ -Konzentration im Vergleich mit den Konzentrationen der übrigen Bestandteile klein ist, und ruft der Polarisationsstrom keine anderen Veränderungen in der Zusammensetzung der Lösung außer der Veränderung der Quecksilberkonzentration hervor, so sind die Größen  $\mu_i$  von der Polarisation unabhängig und Gl. (5) reduziert sich auf die bekannte LIPPMANN-HELMHOLTZsche Differentialgleichung der Elektrokapillarkurve

$$\frac{d\sigma}{d\varphi} = E. \quad (6)$$

Die Größe  $E$  bedeutet hier nach dem was oben gesagt wurde, die Elektrizitätsmenge, die der  $Hg$ -Oberfläche zugeführt werden muß, um bei der Vergrößerung dieser Oberfläche auf 1 qcm ihr Potential konstant zu erhalten, oder das, was LIPPMANN „Kapazität bei konstantem Potentiale“ nennt. Gl. (6) läßt sich selbstverständlich mittels eines geeigneten Kreisprozesses auch unmittelbar ableiten, wobei man die Arbeit der elektrischen Kräfte direkt berechnen kann, und die Größe  $\mu_{Hg_2}$  gar nicht einzuführen braucht. Wir zogen es aber vor, den hier angegebenen Weg einzuschlagen, um den Zusammenhang zwischen Gl. (6) und den allgemeinen Gleichgewichtsbedingungen von GIBBS klar erkennen zu lassen.

Würde die Aufladung einer frischen Oberfläche auf konstantes Potential ohne Stromzufuhr von außen erfolgen, etwa durch Elektronenübergang vom Metall zum Lösungsmittel, so wäre  $E$  gleich Null zu setzen, und die Größe  $\varphi$  würde in Gl. (5) explicite nicht vorkommen. Diesen Fall haben wir vor uns, wenn wir mit der Grenzfläche Luft/Lösung zu tun haben; es bestehen hier Potentialdifferenzen, das totale Differential von  $\sigma$  enthält aber trotzdem kein Glied mit  $d\varphi$ , mit anderen Worten, die gewöhnliche Adsorptionsgleichung von GIBBS bedarf in diesem Falle keines die „elektrischen Einflüsse“ berücksichtigenden Gliedes, die Abhängigkeit der Größe  $\sigma$  von dem Potentialsprunge ist in den Konzentrationsabhängigkeiten mit einbegriffen. Ich glaubte auf letzteren Punkt hinweisen zu müssen, weil man in der Literatur darüber öfters unrichtige Angaben findet.

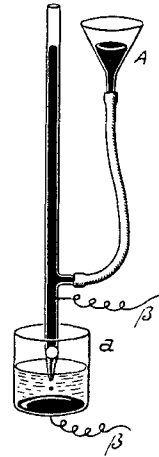


Abb. 2.

### Experimentelle Prüfung der Differentialgleichung der Elektrokapillarkurve.

a) Direkte Messung der Größen  $\frac{\partial\sigma}{\partial\varphi}$  und  $E$ . Eine Prüfung dieser Art wurde von FRUMKIN (II) ausgeführt. Die Größe  $\frac{\partial\sigma}{\partial\varphi}$  wurde mittels eines empfindlichen Kapillarelektrometers gemessen und die Größe  $E$  aus der Stärke des Stromes  $i$  berechnet, der im äußeren Stromkreise des auf Abb. 2 abgebildeten einfachen Apparates floß, wenn Quecksilber aus der Kapillarspitze  $a$  mit bestimmter Geschwindigkeit austropfte. Wenn die sich pro Zeiteinheit bildende Oberfläche gleich  $s$  ist, so haben wir

$$E = \frac{i}{s}.$$

Voraussetzung ist dabei, daß der Konzentrationsausgleich durch den Strom reversibel erfolgt, daß also die Diffusion des  $Hg$ -Salzes der Lösung nicht störend mitspielt, und daß das Potential einer  $Hg$ -Oberfläche bei den hier in Betracht kommenden Geschwindigkeiten durch ihren Bewegungszustand nur insofern beeinflußt wird, als dieser mit einer Veränderung der Größe der Oberfläche verknüpft ist. Die Resultate dieser Messungen sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1.

Zusammensetzung der Lösung	$10^6 E$ (beob.)	$10^6 E$ (ber. nach Gl. 6)
norm. $NaCl$ mit $Hg_2Cl_2$ gesättigt	47 $\frac{\text{Coul.}}{\text{qcm}}$	50 $\frac{\text{Coul.}}{\text{qcm}}$
„ $KOH$ „ $HgO$ „	17	21
„ $H_2SO_4$ „ $Hg_2SO_4$ „	39	39
„ $KNO_3 + \frac{1}{100} KJ$ „ $Hg_2J_2$ „	90	86
„ $KOH + C_4H_{10}O$ „ $HgO$ „	— 1,3	— 1,5

Die Übereinstimmung ist sehr befriedigend, auch in den Fällen, wo die Lösung kapillaraktive Stoffe wie  $KJ$  oder Äther enthielt. Die Prüfung der Gl. (6) wurde später von SCHOFIELD (10) wiederholt. SCHOFIELD bestimmte nach einer sehr eleganten Methode unmittelbar die Menge Quecksilberionen, die an einer  $Hg$ -Oberfläche frei wurden, wenn  $Hg$ -Tropfen mit einer bestimmten Geschwindigkeit auf sie fielen. Auch SCHOFIELDS Resultate stimmen mit Gl. (6) gut überein.

b) Nulllösungen. Ist die Konzentration der  $Hg_2^{++}$ -Ionen in der Lösung so gewählt, daß  $\frac{\partial\sigma}{\partial\varphi}$  für einen unpolarisierten  $Hg$ -Meniskus gleich Null ist, die Oberflächenspannung also einen maximalen Wert zeigt, so muß nach Gl. (6) die Größe  $E$  verschwinden. Eine Vergrößerung der Oberfläche ruft in einer Lösung dieser Art keine Konzentrationsänderung hervor, es fließt also vom ruhenden zum tropfenden Quecksilber kein

Strom; solche Lösungen werden nach NERNST und PALMAER (12) Nulllösungen genannt. SMITH und MOSS (13) untersuchten zahlreiche Nulllösungen und konnten in der Tat in Übereinstimmung mit Gl. (6) feststellen, daß in diesen Lösungen die maximale Oberflächenspannung einer unpolarisierten Quecksilberoberfläche zukommt, auch dann, wenn die Lösung kapillaraktive Elektrolyte wie  $KJ$  und  $KCN$  enthält.

c) Die Richtigkeit der Gl. (6) kann schließlich auch durch Versuche mit Tropfelektroden bestätigt werden. Die Wirkung der Tropfelektrode, deren Einführung wir HELMHOLTZ verdanken, beruht auf folgendem Prinzip. Vergrößert man die Oberfläche einer isolierten  $Hg$ -Menge in einer Lösung, in der  $\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi}$  von Null verschieden ist, so ändern sich die Zusammensetzung der Lösung und das Potential des  $Hg$ . Die dabei auftretenden Konzentrationsänderungen sind bekanntlich zuerst von NERNST und PALMAER (12) experimentell nachgewiesen worden. Ist  $\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi} > 0$ , so ist nach Gl. (6) auch  $E > 0$  und  $\Gamma_{Hg_2} > 0$ , es werden also  $Hg_2$ -Ionen der Lösung bei Oberflächenvergrößerung entzogen und  $\varphi$  steigt; ähnlich läßt sich zeigen, daß  $\varphi$  fallen muß, wenn  $\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi} < 0$ . Die Größe  $\sigma$  nähert sich also immer dem Werte, der dem Maximum der Elektrokapillarkurve entspricht. Sieht man von den Konzentrationsänderungen, die in der Lösung auftreten, ab, so kommt man zu diesem Resultate noch einfacher: in diesem Falle bleibt bei der Oberflächenvergrößerung die gesamte Oberflächenmasse  $E_s$  konstant,  $E$  muß also auf Null heruntergehen. Welche von den beiden Vorstellungen die experimentellen Bedingungen näher wiedergeben wird, hängt nur von der Konzentration des  $Hg$  in der Lösung ab: bei höheren Konzentrationen kann man die Oberflächendichte des  $Hg$  im Vergleiche mit der Konzentration in der Lösung vernachlässigen, bei sehr kleinen Konzentrationen haben wir das umgekehrte Verhältnis. In der Praxis wird die Oberflächenvergrößerung so ausgeführt, daß man Quecksilber in einem feinen Strahle in die Lösung fließen läßt; man beobachtet dabei nicht ein Gleichgewicht, sondern einen stationären Zustand, da das gelöste  $Hg$ -Salz (oder der gelöste  $O_2$ , welcher dieselbe Wirkung hat) durch die Diffusion fortwährend nachgeliefert wird. In welchem Maße der dem Maximum entsprechende  $\varphi$ -Wert tatsächlich erreicht wird, muß demnach von der Zusammensetzung der Lösung und der Geschwindigkeit der Oberflächenvergrößerung abhängen. Wesentlich ist dabei, daß der ursprüngliche  $Hg$ -Salzgehalt der Lösung gering sei, und daß der Quecksilberstrahl gerade an der Stelle in Tröpfchen zerfällt, wo er die Oberfläche der Lösung trifft (Abb. 3). Die Versuche, die PASCHEN (14) unter Beibehaltung dieser Bedingungen anstellte, zeigten eine vollkommene Übereinstimmung zwischen dem Potential der Tropfelektrode und der Lage des Maximums der Elektrokapillarkurve, auch in Lösungen, die ein stark

verschobenes Maximum haben. Dieses Resultat wurde durch die Messungen von KRUMREICH (15) auf alkoholisch-wässrige Lösungen und durch die Messungen von FRUMKIN (11) auf alkoholische und auf wässrige Lösungen verschiedener kapillaraktiver Körper ausgedehnt, was die allgemeine Anwendbarkeit der Gl. (6) bestätigt. Über gewisse Einschränkungen, die man bei der Anwendung der Methode der Tropfelektrode machen muß, siehe (16).

Bei der Ableitung der Gl. (6) haben wir keine Voraussetzungen über die physikalische Bedeutung der Größe  $E$  gemacht. Wenn  $Hg_2^{2-}$ -Ionen bei der Vergrößerung der  $Hg$ -Oberfläche aus der Lösung verschwinden, so sind zwei Möglichkeiten ins Auge zu fassen. Entweder können die der Lösung entzogenen  $Hg_2^{2-}$ -Ionen ihre Ladungen der  $Hg$ -Oberfläche abgeben; die Größe  $E$  wird dann mit der Ladungsdichte der Oberfläche identisch sein. Dieses ist die ursprüngliche Theorie von HELMHOLTZ in der NERNSTschen Fassung (17). Nach dieser Vorstellung gehen an einer frischen Oberfläche solange  $Hg_2^{2-}$ -Ionen aus der Lösung auf das Metall- oder aus dem Metall in die Lösung über, bis in der Oberflächenschicht ein Potentialsprung  $\psi$  entsteht, der der Gleichgewichtsbedingung

$$\psi = \frac{\mu_{Hg_2^{2-}} - 2\mu_{Hg}}{2F}$$

entspricht.

Man kann aber auch annehmen, daß das  $Hg$ -Salz als solches von der  $Hg$ -Oberfläche adsorbiert wird und daß also kein unmittelbarer Zusammenhang zwischen der Größe  $E$  und der Ladung der Oberfläche besteht (Theorie von WARBURG) (18). Letztere Vorstellung kann aber nur das Auftreten von positiven  $E$ -Werten (aufsteigender Ast der Elektrokapillarkurve), nicht aber

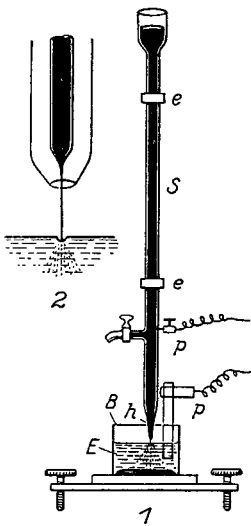


Abb. 3. Tropfelektrode.  
(Nach PASCHEN.)

von negativen (absteigender Ast) erklären. Versuche, WARBURGs Theorie in dieser Richtung zu ergänzen (GEORG MEYER [19]) blieben ziemlich erfolglos und in ihrer ursprünglichen Form hat sich diese Vorstellung wohl noch kaum erhalten. Es ist aber möglich, daß in Wirklichkeit beide Erscheinungen nebeneinander vor sich gehen, indem ein Teil der aus der Lösung verschwindenden  $Hg_2^{2-}$ -Ionen die Aufladung der Oberfläche besorgt, ein anderer Teil aber von ihr einfach adsorbiert wird. Eine Kompromißvorstellung dieser Art ist von KRÜGER (20) herangezogen worden, um die Tatsache zu erklären, daß gleichen  $\varphi$ -Werten im allgemeinen höhere  $E$ -Werte entsprechen, wenn die Lösung Elektrolyte enthält, die zur Komplexsalzbildung mit  $Hg$  befähigt sind ( $KCNS$ ,  $KJ$ ). Der Mehrbetrag wäre durch die Adsorption

des in Form von komplexen Anionen vorhandenen Quecksilbers zu erklären. Wenn eine Adsorption dieser Art an der positiv geladenen *Hg*-Oberfläche durchaus nicht unmöglich ist, so ist es doch sehr zweifelhaft, ob sie zu meßbaren Effekten führen kann. Kapillarelektische Messungen werden nämlich aus praktischen Gründen immer mit solchen Lösungen ausgeführt, die eine verhältnismäßig geringe *Hg*-Konzentration haben. Diese wird weiterhin durch die kathodische Polarisation so stark herabgedrückt, daß man die Oberflächendichte der *Hg*-haltigen komplexen Anionen in einiger Entfernung von dem anodischen Ende der Kurve sicherlich vernachlässigen kann, es sei denn, daß man ihnen eine Adsorbierbarkeit von ganz anderer Größenordnung zuschreiben wollte, als sie den Ionen, die kein *Hg* enthalten, zukommt. Wir werden dementsprechend im folgenden die „gewöhnliche“ Adsorption des gelösten *Hg*-Salzes vernachlässigen und die Größe *E* als ein Maß der Ladungsdichte der *Hg*-Oberfläche betrachten.

### Die Kapazität der Doppelschicht.

Ehe wir zum Studium der experimentellen Elektrokapillarkurven übergehen, wollen wir kurz einige schematische und vereinfachte Ableitungen der Integralgleichung der Elektrokapillarkurve betrachten. Die Ladungen der *Hg*-Oberfläche werden im allgemeinen Ionen vom entgegengesetzten Vorzeichen anziehen und Ionen mit gleichen Vorzeichen abstoßen. Haben wir z. B. eine positiv geladene *Hg*-Oberfläche in einer  $KNO_3$ -Lösung vor uns, so wird die Oberflächenschicht einen Überschuß an  $NO_3^-$ -Ionen und ein Defizit an  $K^+$ -Ionen aufweisen, während eine negativ geladene Oberfläche  $K^+$ -Ionen anziehen und  $NO_3^-$ -Ionen abstoßen würde. Man kann sich nun zwei verschiedene Vorstellungen von dem Bau der Doppelschicht machen.

a) Nehmen wir an, daß die angezogenen Ionen so nahe an die Oberfläche heranrücken, wie dieses durch ihre geometrischen Dimensionen erlaubt wird (HELMHOLTZsche Doppelschicht) und setzten wir noch voraus, daß die Ionen undeformierbar sind, so haben wir

$$E = C\psi \quad (7)$$

wenn wir mit  $\psi$  die Potentialdifferenz zwischen Metall und Lösung, mit *C* die Kapazität der Doppelschicht bezeichnen;  $\psi$  ist gleich  $\varphi_k - \varphi$ , wenn wir unter  $\varphi_k$  den Potentialsprung in der Vergleichselektrode verstehen. Führen wir noch die Größe  $\delta$  für den Ionenradius und *d* für die Dielektrizitätskonstante des zwischen den Belegungen des Kondensators sich befindenden Mediums ein, so haben wir

$$C = \frac{d}{4\pi\delta} \quad (7a)$$

Aus Gl. (6) und Gl. (7) folgt:

$$\sigma_{\max} - \sigma = \frac{1}{2} C \psi^2 \quad (8)$$



Die Elektrokapillarkurve muß also die Form einer Parabel haben, deren Maximum bei  $\psi = 0$  liegt. Die Erniedrigung der Oberflächenspannung ist gleich dem elektrostatischen Drucke parallel zur Oberfläche; die Ionen in der Oberflächenschicht üben keine osmotische Wirkung aus. Nach dieser Theorie wäre die Kapazität der Oberflächenschicht konzentrationsunabhängig, was der Erfahrung und den Forderungen der Thermodynamik widerspricht.

b) Die Theorie der diffusen Doppelschicht, die GOUY (21), CHAPMAN (22) und HERZFELD (23) entwickelt haben, nimmt an, daß die Verteilung der Ionen in der Oberflächenschicht sowohl durch die elektrostatischen Kräfte, wie durch ihre Wärmebewegung beeinflusst wird. Bezeichnen wir mit  $\psi_x$  den Potentialwert im Abstände  $x$  von der Hg-Oberfläche, so muß nach dem BOLTZMANNschen  $e$ -Satze die Konzentration der positiven einwertigen Ionen in diesem Abstände

$$c_x^+ = c e^{-\frac{F\psi}{RT}},$$

die der negativen

$$c_x^- = c e^{\frac{F\psi}{RT}}$$

sein, die räumliche Ladungsdichte  $\rho$  ist also gleich

$$F c \left( e^{-\frac{F\psi_x}{RT}} - e^{\frac{F\psi_x}{RT}} \right),$$

wo  $c$  die Konzentration des Elektrolyten im Lösungsinnen ist. Daraus läßt sich mittels der POISSONSchen Gleichung die Potentialverteilung und die Abhängigkeit der Größe

$$E = - \int_0^{\infty} \rho dx$$

von  $\psi$  berechnen. Die Rechnung ergibt ( $D$  — D.K. des Wassers):

$$E = \sqrt{\frac{DRT}{2\pi}} c \left( e^{\frac{F\psi}{2RT}} - e^{-\frac{F\psi}{2RT}} \right) \quad (9)$$

und

$$\sigma_{\max} - \sigma = \frac{2RT}{F} \sqrt{\frac{DRT}{2\pi}} c \left( e^{\frac{F\psi}{4RT}} - e^{-\frac{F\psi}{4RT}} \right)^2 \quad (10)$$

Berechnet man in diesem Falle den elektrostatischen Druck parallel zur Oberfläche  $M_p$  und die gesamte Menge der adsorbierten Ionen in der Oberflächenschicht

$$\Gamma_A + \Gamma_K = \int_0^{\infty} c \left( e^{\frac{F\psi_x}{RT}} + e^{-\frac{F\psi_x}{RT}} \right) dx,$$

so findet man

$$M_p = (\Gamma_A + \Gamma_K) RT = \frac{\sigma_{\max} - \sigma}{2}.$$

Nun ist  $(\Gamma_A + \Gamma_K)RT$  gleich dem osmotischen Drucke des Ionenüberschusses, den die Oberflächenschicht enthält. Die Erniedrigung der Oberflächenspannung wird also in dieser diffusen Doppelschicht zu einer Hälfte durch die elektrostatischen Kräfte, zur anderen durch die osmotischen Wirkungen der adsorbierten Ionen bedingt.

Für genügend große positive Werte von  $\psi$  folgt aus Gl. (10)

$$\sigma_{\max} - \sigma = \frac{2RT}{F} \sqrt{\frac{DRT}{2\pi}} e^{\frac{x}{2}} \left( \frac{F\psi}{RT} + \ln c \right);$$

haben wir also zwei Lösungen mit den Konzentrationen  $c_1$  und  $c_2$ , bekommen wir gleiche Erniedrigungen von  $\sigma$ , wenn

$$\frac{F\psi_1}{RT} + \ln c_1 = \frac{F\psi_2}{RT} + \ln c_2,$$

d. h.

$$\psi_2 - \psi_1 = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_1}{c_2}. \quad (11)$$

Für den absteigenden Ast hätten wir ein Minuszeichen vor

$$\frac{RT}{F} \ln \frac{c_1}{c_2}$$

zu setzen. Diese Gesetzmäßigkeit läßt sich auch unmittelbar aus Gl. (5) ableiten. Letztere reduziert sich nämlich für unseren Fall auf:

$$d\sigma = E d\varphi - \Gamma_A d\mu_A - \Gamma_K d\mu_K, \quad (12)$$

wenn wir mit  $\Gamma_A$  und  $\Gamma_K$  die Oberflächendichten des Anions und Kations bezeichnen. Führen wir noch die Konzentration des gelösten Salzes  $c$  ein und setzen wir die Gültigkeit der Gesetze der verdünnten Lösungen voraus, so haben wir, da  $E$  gleich  $(\Gamma_A - \Gamma_K)F$  ist:

$$d\sigma = (\Gamma_A - \Gamma_K)F d\varphi - (\Gamma_A + \Gamma_K)RT d\ln c. \quad (13)$$

Für genügend hohe positive  $E$ -Werte kann man  $\Gamma_K$  neben  $\Gamma_A$  vernachlässigen und Gl. (13) reduziert sich auf

$$d\sigma = \Gamma_A (F d\varphi - RT d\ln c),$$

woraus Gl. (11) unmittelbar folgt. Der Inhalt der Gl. (11) kann auch so formuliert werden (verallgemeinert auf Ionen beliebiger Wertigkeit): Bei Veränderung der Konzentration des gelösten Salzes im Verhältnis  $c_1/c_2$  erfährt der aufsteigende Ast der Elektrokapillarkurve eine  $1/n$   $0,059 \log c_1/c_2$  gleiche Verschiebung in der Richtung kleinerer  $\varphi$  (also größerer  $\psi$ -) Werte, wenn die Valenz des Anions gleich  $n$  ist; eine analoge Gesetzmäßigkeit gilt auch für den absteigenden Ast, mit dem Unterschiede, daß hier die Wertigkeit des Kations maßgebend ist und die Verschiebung natürlich in entgegengesetzter Richtung erfolgt. Die Lage der experimentell beobachteten Kurven stimmt mit diesem Satze in nicht zu konzentrierten Lösungen einigermaßen überein, insbesondere für die absteigenden Äste, wo die spezifische Adsorption, die wir hier nicht be-

rücksichtigten, weniger zur Geltung kommt; die Verhältnisse werden am besten durch Abb. 1 illustriert, wo die Kurven für  $KNO_3$ -Lösungen verschiedener Konzentration abgebildet sind. Wegen einer genaueren Behandlung dieses Problems siehe (21) und (11). Gl. (10) führt also bezüglich der Konzentrationsabhängigkeit der Lage der Elektrokapillarkurven in einiger Entfernung vom Maximum zu Schlüssen, die mit der Erfahrung in genügender Übereinstimmung stehen; für das Maximumgebiet bekommt man aber nach Gl. (10) eine viel zu starke Abhängigkeit der Kapazität von der Konzentration. Berechnet man nach Gl. (10) den Absolutwert der Kapazität, so kommt man für die bei den kapillarelektrischen Messungen meistens üblichen Konzentrationen (norm. — 0,1 norm.) zu Werten, die viel höher liegen, als die experimentell beobachteten. Die zu hohen Kapazitätswerte deuten an, daß die Theorie eine zu kleine Entfernung zwischen Metalloberfläche und den Ionenladungen voraussetzt, und in der Tat zeigt die Rechnung, daß nach dieser Theorie die meisten Ionen sich der Oberfläche näher als auf  $10^{-8}$  cm nähern sollten, was offenbar unmöglich ist.

c) O. STERN (24) ist es gelungen, auf eine sehr geschickte Weise diese Schwierigkeit zu umgehen und die Theorie der HELMHOLTZschen und der diffusen Doppelschicht in einem einheitlichen Bilde zu vereinigen. STERN macht dabei folgende Annahmen: Die Ladung des Metalls  $E$  sitzt flächenhaft verteilt in der Oberfläche<sup>1</sup>. Die Ladung der Lösung sitzt zum Teil als flächenhafte Belegung auf einer zur Grenzfläche parallelen Ebene im Abstand  $\delta$  (mittlerer Ionenradius); Ladung pro qcm  $-E_1$ , Potential  $\psi$ . Der Rest ist diffus in der Lösung verteilt, die gesamte diffuse Ladung in einer Säule vom Querschnitt 1 qcm ist gleich  $-E_2$ ;  $E = E_1 + E_2$ . Den Potentialabfall in der ersten Molekülschicht kann man nach Gl. (7) und (7a) berechnen; für die diffus verteilte Ladung gilt aber Gl. (9); wir bekommen also

$$E = \frac{d}{4\pi\delta}(\psi - \psi_1) \quad (14)$$

$$E_2 = \sqrt{\frac{DRT}{2\pi}} c \left( e^{\frac{F\psi_1}{RT}} - e^{-\frac{F\psi_1}{RT}} \right) \quad (14a)$$

bei gegebenem  $\psi$  insgesamt drei Beziehungen zwischen den vier unbekanntem  $E$ ,  $E_1$ ,  $E_2$  und  $\psi_1$ . Es fehlt noch eine Beziehung, die folgendermaßen abgeleitet wird. Sind  $\Phi_+$  und  $\Phi_-$  die spezifischen Adsorptionspotentiale pro Mol Kation und Anion, so sind die Arbeiten, die gewonnen werden, wenn ein Mol Kationen oder Anionen aus dem Inneren der Lösung in die flächenhafte Belegung der Doppelschicht gebracht werden,

<sup>1</sup> Nach GOUY liegen die Ladungen nicht an der Oberfläche des Metalls, sondern in einer gewissen Tiefe hinter ihr. RICE (25) hat versucht, die Vorstellung von einer diffusen Ladungsverteilung im Metall durchzurechnen, kommt aber dabei zu physikalisch unwahrscheinlichen Schlüssen bezüglich der Elektronendichte im Metall.

gleich  $\Phi_+ - F\psi_1$ , bzw.  $\Phi_- + F\psi_1$ . Daraus, unter Anwendung eines Rechenverfahrens, welches der Ableitung der bekannten Adsorptionsisotherme von LANGMUIR analog ist, findet STERN die Mengen von Kationen und Anionen, die in der flächenhaften Belegung zurückgehalten werden und daraus die Größe  $E_1$ :

$$E_1 = FZ \left( \frac{1}{2 + \frac{1}{c} e^{\frac{\Phi_+ - F\psi_1}{RT}}} - \frac{1}{2 + \frac{1}{c} e^{\frac{\Phi_- + F\psi_1}{RT}}} \right). \quad (15)$$

$Z$  ist die maximale Zahl gelöster Ionen, die auf 1 qcm Grenzfläche Platz finden. Jetzt sind genügend Gleichungen vorhanden, um bei einem gegebenen  $\psi$ -Werte die Größen  $\psi_1$ ,  $E_1$ ,  $E_2$  und  $E$  zu berechnen. Wegen der Kompliziertheit der Gleichungen ist man bei der praktischen Ausführung der Rechnung genötigt, einen etwas anderen Weg einzuschlagen, worauf wir aber hier nicht näher eingehen können. Wir wollen nur kurz die Endresultate von STERN angeben. Berücksichtigt man die spezifischen Adsorptionen zunächst nicht, setzt also  $\Phi_+ = \Phi_- = 0$ , so findet man folgendes. Für eine normale Lösung ist die Kapazität vom Potential nahezu unabhängig und nur um wenige vH kleiner, als dieses einer vollkommen undissoziierten Doppelschicht entsprechen würde. Die Elektrokapillarkurve muß also nahezu Parabelgestalt haben. Das Verhältnis  $E_1/E_2$  ist nahezu gleich eins, es sitzt also ein beträchtlicher Teil der Ladung in der diffusen Schicht; die meisten Ionen der diffusen Schicht befinden sich aber so nahe an der Grenzfläche, die sie nicht überschreiten können, daß die gesamte Kapazität von der Kapazität des molekularen Kondensators nur wenig verschieden ist. In einer 0,01 norm. Lösung liegen die Verhältnisse schon wesentlich anders. Die Kapazität der Doppelschicht beträgt jetzt im Maximum nur 44 vH der Kapazität der HELMHOLTZschen Doppelschicht und steigt bis zu 86 vH an, wenn  $\psi$  gleich 0,9 Volt wird. Die Elektrokapillarkurve muß also bei höherer Verdünnung flacher werden und ihre Parabelgestalt verlieren. Der Anschluß der STERNschen Theorie an die Erfahrung ist ganz unvergleichlich besser als im Falle der ursprünglichen Theorie der diffusen Doppelschicht. Merkwürdigerweise zeigt aber der Vergleich mit den Messungen in der Nähe des Maximums (26), daß die Konzentrationsabhängigkeit der Kapazität in Wirklichkeit merklich kleiner ist, als es von der Theorie verlangt wird. Bei hohen Verdünnungen (0,01—0,001) beobachtet man im Maximumgebiete eine größere Kapazität, als man sogar für eine diffuse Doppelschicht ohne den endlichen Wert des Ionenradius zu berücksichtigen berechnen würde. Auf diese Diskrepanz hat insbesondere RICE (25) hingewiesen. Die Lösung der Schwierigkeit ist wohl in dem Einflusse der spezifischen Adsorptionskräfte zu suchen, trotzdem diese hohen Kapazitätswerte auch mit solchen Elektrolyten beobachtet werden, die den Wert von  $\sigma_{\max}$  in konzentrierteren

Lösungen erhöhen ( $Na_2SO_4$ ), also wenigstens bei höheren Konzentrationen keine positive Adsorption zeigen. Aus der experimentell beobachteten Größe von  $C$  läßt sich die Größe  $\delta$  berechnen, wenn man bestimmte Voraussetzungen über  $d$  macht. STERN berechnet den Mittelwert von  $\frac{d}{4\pi\delta}$  aus der Elektrokapillarkurve einer norm.  $KNO_3$ -Lösung zu 24 Mikروفarad/qcm (nach den Daten von KRÜGER [20]). Daraus folgt

$$\frac{\delta}{d} = 0,33 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

Es ist nun unklar, welche Größe man für  $d$  einsetzen soll. STERN neigt zu der Annahme, daß  $d$  als die Dielektrizitätskonstante der Ionen zu betrachten ist. Dem widerspricht aber die Tatsache, daß die Kapazität der Doppelschicht von der Natur des Lösungsmittels stark abhängt. So fand Verfasser (27) folgende Werte für die mittlere Kapazität im Gebiete des absteigenden Astes:

Tabelle 2.

	Kapazität	D. K.
norm. $NaCl$ in $H_2O$ . . . . .	18,0 Mf/qcm	81
„ $LiCl$ „ $H_2O$ . . . . .	17,1 „	—
„ $NH_4NO_3$ in $CH_3OH$ . . . . .	12,8 „	31
„ $LiCl$ „ $C_2H_5OH$ . . . . .	11,5 „	26
„ $LiNO_3$ „ $CH_3COCH_3$ . . . . .	9,6 „	21
„ $NH_4CNS$ „ $C_5H_5N$ . . . . .	10,8 „	12

Die Kapazität ist viel kleiner im Falle der organischen Lösungsmittel (man vergleiche auch Abb. 4 und Abb. 1); eine Proportionalität zwischen

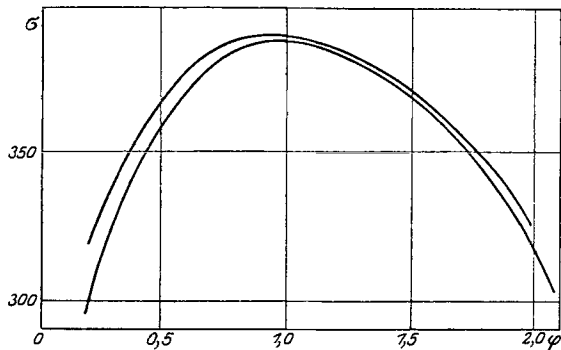


Abb. 4. 0,1 und 1,0 norm.  $NH_4NO_3$  in  $CH_3OH$ ; Bezugs elektrode  $Ag/0,1$  norm.  $AgNO_3$ .

Kapazität und Dielektrizitätskonstante besteht nicht, wie es auch übrigens zu erwarten war. Auf dem aufsteigenden Aste sind die Unterschiede weniger ausgesprochen. Um den Einfluß des Lösungsmittels

auf die Kapazität der Doppelschicht zu deuten, braucht man nicht die Annahme zu machen, daß Moleküle des Lösungsmittels zwischen den Ionen und der *Hg*-Oberfläche eingelagert sind. Die Rechnung zeigt nämlich, daß bei den experimentell beobachteten Ladungsdichten, vom anodischen Ende der Kurve abgesehen, immer nur ein verhältnismäßig kleiner Bruchteil der *Hg*-Oberfläche von den Ionen bedeckt wird. Jedes Ion, daß an der Oberfläche sitzt, ist also seitlich von den Molekülen des Lösungsmittels umgeben, so daß der größte Teil der Kraftlinien durch diese Moleküle gehen wird, da letztere, mit dem Ion verglichen, ein Medium von höherer Dielektrizitätskonstante vorstellen.

Aus dem vorhergehenden ist es klar, daß der „diffuse“ Charakter der Doppelschicht im Falle von normalen Lösungen nur wenig zur Geltung kommen muß. Bei dem Studium der Elektrokapillarkurven von anorganischen Elektrolyten kommen aber andere Einflüsse zum Vorschein, die wir bis jetzt nicht berücksichtigt haben. Es sind das die spezifische Adsorbierbarkeit und die Deformierbarkeit der Ionen, in erster Linie die der Anionen. Lösungen von anorganischen Elektrolyten sind mehrfach, so von PASCHEN (14), ROTHMUND (28), SMITH (2), G. MEYER (19), insbesondere aber von GOUY (29) untersucht worden. Hätten die Kurven exakte Parabelgestalt, so wäre die Größe  $-\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \varphi^2}$  eine Konstante und gleich der Kapazität der Doppelschicht. In Wirklichkeit zeigt diese Größe auch in den konzentrierteren Lösungen immer einen mehr oder minder ausgeprägten Gang, wie er durch Abb. 5 illustriert wird, wo drei typische Fälle wiedergegeben sind (*m* deutet die Lage des kapillarelektischen Maximums an). Die *KOH*-Kurve repräsentiert den einfachsten Fall: die Kapazität hat ein Minimum im Gebiete des Maximums, steigt schwach an, wenn man sich dem kathodischen Ende der Kurve nähert und enorm stark an, wenn man zum anodischen Ende geht. Ähnliche Kurven geben Karbonate, Phosphate und viele andere kapillarinaktive Elektrolyte, insbesondere in verdünnteren Lösungen. In konzentrierten Lösungen einiger inaktiver oder schwach aktiver Salze (Sulphate, Nitrate) beobachtet man noch oft ein Maximum der Kapazität in der Nähe des Maximums der Elektrokapillarkurve (*H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*-Kurve). Lösungen stark aktiver Elektrolyte geben Kurven vom Typus der *NaJ*-Kurve, die Kapazität ist in diesem Falle sehr groß auf dem ganzen aufsteigenden Aste und auch in der Nähe des Maximums. Man bekommt ein noch klareres Bild von den hier obwaltenden Verhältnissen, wenn

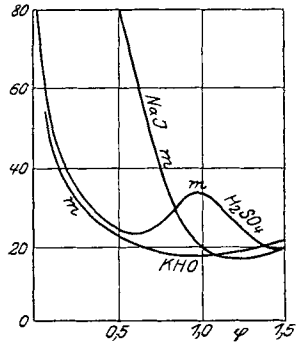


Abb. 5. Kapazität der Doppelschicht.  
(Nach Gouy.)

man nach GOUY (21) die Dicke des „äquivalenten Kondensators“  $\delta$  berechnet

$$\delta = \frac{\varphi_{\max} - \varphi}{4\pi E} = \frac{\varphi_{\max} - \varphi}{4\pi \frac{\delta \sigma}{\delta \varphi}}.$$

$\delta$  ist jetzt der Abstand zwischen den Belegungen eines Kondensators, die sich im Vakuum befinden und die bezüglich Ladungsdichte und Potentialdifferenz der Doppelschicht bei gegebenem  $\varphi$  äquivalent sind. Die Rechnung ergibt für  $\delta$  Werte, die von 0,17 Å am anodischen Ende bis zu etwa 0,44 am kathodischen Ende steigen, in einer 27proz.  $H_2SO_4$ -Lösung steigen die Werte zunächst von 0,23 am anodischen Ende bis zu 0,34 im Maximum der Kurve, um dann bis etwa 0,24 herunterzugehen und schließlich am kathodischen Ende den Wert 0,36 zu erreichen. Kapillaraktive Elektrolyte zeigen auffalend kleine Werte am anodischen Ende, so z. B. 0,07 Å für  $NaJ$ . Der Durchschnittswert ist 0,45 (20 Mikrofarad/qcm) für den absteigenden und 0,25 (35 Mikrofarad/qcm) für den aufsteigenden Ast. Die Verkleinerung der Dicke der Doppelschicht und das damit zusammenhängende Anwachsen der Kapazität am anodischen Ende ist, worauf STERN hingewiesen hat, durch die Deformation der Anionen durch die positiven Ladungen der Metalloberfläche zu erklären; es besteht auch in vielen Fällen ein deutlicher Parallelismus zwischen der Deformierbarkeit der Anionen und der Größe der beobachteten Kapazität. Durch einen ähnlichen Vorgang ist wohl auch das allerdings ganz unvergleichlich weniger ausgesprochene Anwachsen der Kapazität am kathodischen Ende zu erklären. Es ist in diesem Zusammenhange bemerkenswert, daß in der Reihe der Kationen der Alkalimetalle,  $Li$  die kleinste und  $Cs$  die größte Kapazität der Oberflächenschicht ergibt; der Unterschied ist aber sehr klein (GOUY). Das Zustandekommen eines Maximums der Kapazität im mittleren Gebiete im Falle der  $H_2SO_4$ -Kurve hat bis jetzt noch keine Erklärung bekommen. Bei steigender Verdünnung verschwindet dieses Maximum.

## Die Kapillarkurven anorganischer Elektrolyte.

### Der absteigende Ast.

Die absteigenden Äste der Elektrokapillarkurven werden in einiger Entfernung vom Maximum von der Natur des Anions unabhängig (Abb. 6); bei genügend starken negativen Ladungen der  $Hg$ -Oberfläche wird die Adsorption auch der am stärksten aktiven Anionen auf Null heruntergedrückt. Die Abhängigkeit von der Natur des Kations ist aber auch, wie schon oben bemerkt wurde, nur wenig ausgesprochen. Auch die Verschiedenheit der Wertigkeit der Kationen hat in konzentrierteren Lösungen keinen großen Einfluß auf die Lage und die Gestalt des absteigenden Astes, was damit zusammenhängt, daß die Doppelschicht in diesem Falle ihren diffusen Charakter fast vollkommen verloren hat;

bei steigender Verdünnung müssen sich die Verhältnisse in dieser Hinsicht ändern und in stark verdünnten Lösungen hätte man einen viel steileren Abfall des absteigenden Astes in Gegenwart von hochwertigen Kationen zu erwarten, wie es auch aus den Verschiebungsgesetzen der Elektrokapillarkurve folgt. Entsprechendes experimentelles Material liegt bis jetzt nicht vor.

#### Das Maximum.

Viel größere Variationen zeigen das Maximum und der aufsteigende Ast. Abgesehen von kleinen Unterschieden, die in einigen Fällen zwischen Säuren und Salzen bestehen, spielt die Natur des Kations hier keine Rolle, und es kommt nur auf das Anion an. Setzen wir  $\sigma_{\max}$  für die Grenzfläche Hg/Wasser

gleich 1000, so bekommen wir folgende  $\sigma_{\max}$ -Werte für verschiedene molare Lösungen (größtenteils nach GOUY):  $K_2CO_3$ —1003;  $K_2HPO_4$ —1002,5;  $H_3PO_4$ —998;  $K_2HAsO_4$ —1003;  $Na_2SO_4$  ( $1/2$  mol.)—1001,7;  $H_2SO_4$ —997,4;  $NaOH$ —999;  $KCl$ —994;  $HCl$ —991;  $NaClO_4$ —991;  $KNO_3$ —989,5;  $HNO_3$ —985;  $KBr$ —979;  $HBr$ —975;  $KCN$ —970;  $KCNS$ —958;  $Na_2HASO_3$  ( $1/2$  mol.)—963;  $KJ$ —940;  $HJ$ —938,5;  $K_2S$  ( $1/2$  mol.)—921.

Eine Reihe von Salzen, nämlich die Salze von stark hydratisierten Anionen, erhöhen also die Größe  $\sigma_{\max}$ , werden mit anderen Worten an der Grenzfläche Hg/Wasser negativ adsorbiert. Die Erhöhung der Oberflächenspannung durch gelöste Salze an der freien Wasseroberfläche wurde in der letzten Zeit (30) elektrostatisch gedeutet als eine Folge eines Bildeffektes. Dieser muß nach der Theorie notwendig auftreten, wenn die Lösung an ein Medium mit kleinerer Dielektrizitätskonstante grenzt. Nach dieser Theorie sollte man an der Grenzfläche zwischen Wasser und einem metallischen Leiter keine negative, sondern jedenfalls eine kleine positive Salzadsorption erwarten, was mit der Erfahrung nicht übereinstimmt. Das elektrostatische Schema muß also wohl noch auf irgendeine Weise ergänzt werden. Auf einen ähnlichen Fall werden wir noch weiter unten bei der Adsorption von aliphatischen Verbindungen mit einer polaren Gruppe stoßen. Die Salze, die die Größe  $\sigma_{\max}$  erhöhen, oder sie ganz schwach erniedrigen, geben in normalen Lösungen  $\varphi_{\max}$ -Werte, die zwischen 0,47 und 0,52, also rund um 0,50 Volt (gegen eine norm. Kalomelektrode gemessen) liegen. Da die Oberflächenschicht in diesem Falle im Maximum keine adsorbierten Ionen enthält, so wäre hier  $\psi = 0$  zu setzen, wenn man zu der Annahme berechtigt wäre, daß die Oberflächenschichten des Hg-Metalls und des

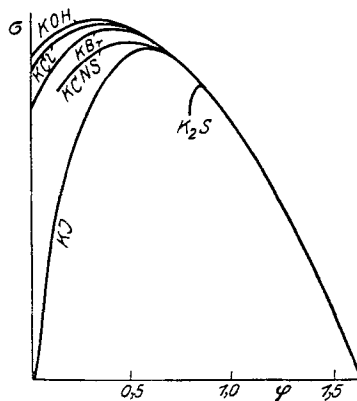


Abb. 6. Wirkung verschiedener Anionen. (Nach GOUY.)



Wassers an sich keine Potentialsprünge enthalten. Unter dieser Annahme hätten wir den absoluten Wert des Potentialsprunges in der Normalkalomelektrode 0,50 Volt gleichzusetzen. Die kapillaraktiven Salze ergeben viel höhere  $\varphi_{\max}$ -Werte, so z. B. norm.  $NaClO_4$  0,55, norm.  $KCl$  0,56, norm.  $KNO_3$  0,56, norm.  $KBr$  0,65, norm.  $KCNS$  0,72, norm.  $KJ$  0,82, norm.  $K_2S$  0,92 (vgl. auch Abb. 6). In diesem Falle besteht also im Maximum der Elektrokapillarkurve ein Potentialsprung, dessen negative Belegung dem  $Hg$  zugewandt ist. Es ist also die Existenz einer Schicht an der Metalloberfläche adsorbierter Anionen anzunehmen; die entsprechende Menge Kationen wird rein elektrostatisch angezogen. Der Bau der Doppelschicht wird durch die obere Hälfte der Abb. 7 versinnlicht. Die Untersuchungen von FRUMKIN (31) über das Kontaktpotential an der Grenzfläche Lösung/Luft haben gezeigt, daß an dieser Grenzfläche die Verhältnisse im Prinzip ganz ähnlich liegen. Trotzdem in diesem Falle die Adsorption der Salze im ganzen negativ ist, dringt auch hier eine gewisse Menge Anionen in die Oberflächenschicht ein, so daß

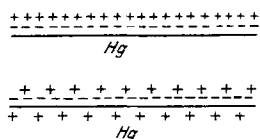


Abb. 7.  
Anionenadsorption.  
(Nach GOUY.)

eine Doppelschicht entsteht, deren negative Belegung nach außen gerichtet ist; die negativen Aufladungen sind allerdings wesentlich kleiner als an der Grenzfläche Lösung/ $Hg$ , aber man beobachtet auch hier einen deutlichen Parallelismus zwischen negativer Aufladung und Oberflächenspannungsbeeinflussung. Je größer die negative Aufladung ist, desto weniger stark wird die Oberflächen-

spannung des Wassers durch das gelöste Salz erhöht, bei steigender Oberflächenaktivität des Anions verschwindet die negative Adsorption und geht schließlich (Salze starker organischer Säuren) in eine positive über. Wenn demnach die Vorgänge an einer  $Hg$ -Oberfläche in vielen Beziehungen die Vorgänge an der freien Lösungsoberfläche wiederholen, so findet man hier auch bemerkenswerte Abweichungen. Die Reihenfolge der negativen Aufladungen an der Trennungsoberfläche Luft/Lösung ist nämlich die folgende:  $OH', CO_3'', S'' < SO_4'' < Cl' < CN' < Br' < NO_3' < J' < ClO_4' < CNS'$ .

Vergleicht man diese Reihenfolge mit der, die sich aus den früher angeführten Daten für die  $Hg$ -Oberfläche ergibt, so findet man zahlreiche Unterschiede: viele Ionen, wie z. B.  $S''$ ,  $Br'$ ,  $J'$  zeigen an der  $Hg$ -Oberfläche eine verhältnismäßig viel stärkere Adsorbierbarkeit, als man es nach ihrem Verhalten an der freien Oberfläche der Lösung erwarten sollte. Diese Ionen werden also von  $Hg$  besonders stark adsorbiert. Es ist naheliegend, ihre „spezifische“ Adsorbierbarkeit mit der Fähigkeit dieser Anionen komplexe Verbindungen mit  $Hg$  zu geben, im Zusammenhang zu bringen, wodurch der richtige Kern der KRÜGERSchen Theorie wieder zur Geltung kommt. Es ist aber nicht zu vergessen, daß ein Parallelismus zwischen Adsorbierbarkeit und Komplexbildung durchaus

nicht immer besteht und vor allem, daß auch den Anionen  $NO_3'$  und  $ClO_4'$ , die am wenigsten befähigt erscheinen, in komplexe Verbindungen mit  $Hg$  einzugehen, eine merkliche kapillare Aktivität an der Grenzfläche Lösung/ $Hg$  zukommt.

### Der aufsteigende Ast.

Erteilen wir dem  $Hg$  eine negative Ladung, so wird die Adsorbierbarkeit des Anions heruntergedrückt und wir kommen auf den negativen Ast, wo der Einfluß des Anions verschwindet. Positive Ladungen der  $Hg$ -Oberfläche ziehen dagegen Anionen an, so daß der Einfluß des Anions auf dem ganzen aufsteigenden Aste zum Vorschein kommt (Abb. 6). Besitzt das Anion eine spezifische Adsorbierbarkeit, so werden mehr Anionen in die Oberfläche gehen, als es der Ladung der  $Hg$ -Oberfläche entspricht, d. h. es ist  $\Gamma_A > \frac{E}{F}$ . Den Bau der Oberflächenschicht kann man in diesem Falle nach GOUY schematisch durch die untere Zeichnung der Abb. 7 darstellen. Von der  $Hg$ -Oberfläche ausgehend, fällt in diesem Falle das Potential zunächst, um dann wieder zu steigen. Dieser Fall hat eine besondere Bedeutung für die Erklärung der Diskrepanzen, die zwischen den elektrokinetischen oder  $\zeta$ -Potentialen und den Gesamtpotentialsprüngen beobachtet werden (FREUNDLICH [32], STERN). Die Bestimmung der Größe der Verschiebung des aufsteigenden Astes bei Konzentrationswechsel erlaubt uns den Mehrbetrag der Anionenadsorption quantitativ zu berechnen und die Zusammensetzung der Oberflächenschicht genauer zu ermitteln, worauf hier aber nicht näher eingegangen werden kann (3). Auf einen Punkt sei hier aber noch hingewiesen. Im Gegensatz zu dem, was an vielen Grenzflächen beobachtet wird, aber in Übereinstimmung mit dem Verhalten der Grenzfläche Wasser/Luft, zeigt das  $OH'$ -Ion keine spezifische Adsorbierbarkeit an der Trennungsoberfläche  $Hg$ /Wasser. Vergleicht man z. B. die Elektrokapillarkurve von norm.  $Na_2SO_4 + 0,01$  norm.  $NaOH$  und norm.  $Na_2SO_4 + 0,01$  norm.  $H_2SO_4$  oder norm.  $KCNS + 0,01$  norm.  $KOH$  und norm.  $KCNS + 0,01$  norm.  $HCNS$ , so kann man keinen Unterschied der  $\sigma$ -Werte in der alkalisierten und in der angesäuerten Lösung feststellen (unveröffentlichte Messungen von FR. KULVARSKAYA). Allerdings müssen die Messungen im Falle der alkalisierten Lösungen wegen eintretender Oxydation des Meniskus von der anodischen Seite viel früher unterbrochen werden. Es sind gewisse Anzeichen vorhanden, daß das Resultat vielleicht anders ausfallen würde, wenn man die Messungen bei positiveren Potentialen der  $Hg$ -Oberfläche weiter verfolgen könnte. In diesem Zusammenhange wäre auf die Arbeit von PATRICK und BACHMANN (33) hinzuweisen, die die Anionenmengen bestimmt haben, die vom tropfenden  $Hg$  aus  $Hg$ -Sulfat oder  $Hg$ -Acetatlösungen adsorbiert werden und zum Schlusse kamen, daß das Anion immer in einer kleineren Menge adsorbiert wird, als dieses

der aus der Lösung verschwindenden Menge der  $Hg_2^{+}$ -Ionen entsprechen sollte. Neben den  $SO_4^{2-}$  und  $C_2H_3O_2^{-}$  Anionen müssen also auch  $OH^{-}$ -Ionen vom Quecksilber adsorbiert werden, was auf eine spezifische Adsorbierbarkeit des  $OH^{-}$ -Ions unter diesen Umständen hinweisen würde. In dem Teile des aufsteigenden Astes, der den Messungen mittels eines Kapillarelektrometers zugänglich ist, kommt letztere aber jedenfalls nicht zum Vorschein.

Die Theorie von STERN enthält, wie oben angegeben wurde, einen Ansatz, der uns die Möglichkeit geben sollte, den Einfluß der spezifischen Adsorbierbarkeit des Anions auf die Gestalt der Elektrokapillarkurve quantitativ zu deuten. Diese Rechnung ist bis jetzt aber nicht ausgeführt worden und würde auch wohl zu keinem vollkommen befriedigenden Resultate führen, da, worauf STERN selbst hinweist, von der Theorie zu viel vereinfachte Annahmen gemacht werden. Vor allem berücksichtigt die Theorie nicht die Deformierbarkeit der Anionen, kann also den charakteristischen steilen Abfall der Kurve am anodischen Ende nicht erklären. Ein Versuch, dieses Thema zu behandeln, ist auch von BUTLER (34) gemacht worden.

### Organische Nichtelektrolyte.

Unsere Kenntnisse über die Gestalt der Elektrokapillarkurven von Lösungen, die organische Nichtelektrolyte enthalten, verdanken wir in erster Linie den Arbeiten von GOUY (35, 36). GOUY untersuchte zahlreiche Lösungen, die neben einem anorganischen Elektrolyten (gewöhnlich norm.  $Na_2SO_4$ ) Vertreter verschiedener Verbindungstypen enthielten. Die Kurven, die dabei beobachtet werden, zeichnen sich durch verschiedene charakteristische Merkmale aus (Abb. 8 bis 13); die oberste Kurve ist jedesmal die zum Vergleiche aufgezeichnete Kurve der Grundlösung, d. h. des anorganischen Elektrolyten ohne organischen Zusatz. Der Zusatz ruft immer eine Erniedrigung der Oberflächenspannung hervor, die im mittleren Gebiete am stärksten ausgesprochen ist und bei genügender Entfernung vom Maximum mehr oder weniger schnell abklingt. In einigen Fällen beobachtet man dabei an den Kurven der organischen Substanzen recht scharf ausgesprochene Ecken (Abb. 8, tert. Amylalkohol), in anderen Fällen hat die Kurve eine mehr abgerundete Form, die Depression klingt zu beiden Seiten des Maximums langsamer ab (Abb. 10). Einen extremen Fall repräsentiert in diesem Sinne Alanin; die Depression bleibt hier der ganzen Kurve entlang fast konstant. Das Maximum ist nicht nur erniedrigt, sondern in vielen Fällen auch stark verschoben, und zwar beobachtet man Verschiebungen sowohl nach rechts (Abb. 11, Thioharnstoff), also in derselben Richtung, wie bei anorganischen Elektrolyten, wie auch nach links (Abb. 8). Wir wollen uns zuerst der Frage von der Lage des Maximums zuwenden. Die Tatsache, daß organische Körper das  $\sigma_{\max}$  des  $Hg$  erniedrigen können, erscheint

nicht weiter verwunderlich; es bestehen hier auch im großen und ganzen dieselben Regelmäßigkeiten (Gestalt der Adsorptionsisotherme, Gültigkeit der TRAUBESchen Regel, monomolekularer Charakter der Adsorp-

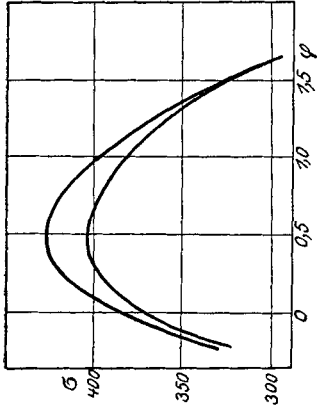


Abb. 10.  $n - Na_2SO_4$  und  $n - Na_2SO_4 + Saccharose$ .  
(Nach Gouy.)

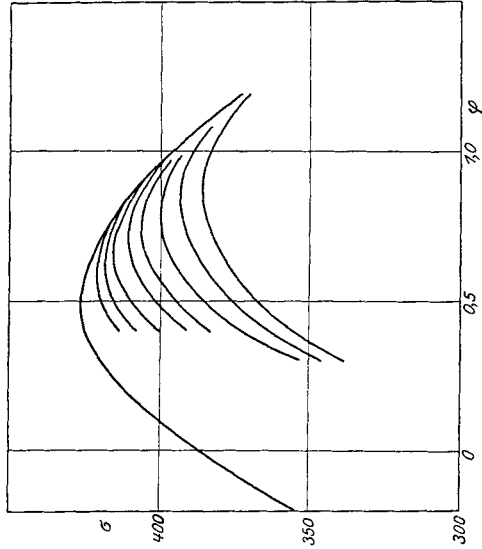


Abb. 11.  $nH_2SO_4 + xCS(NH_2)_2$ ;  $x = 0; \frac{1}{128}; \frac{1}{64}; \frac{1}{32}; \frac{1}{16}; \frac{1}{8}; \frac{1}{4}; \frac{1}{2}; \frac{1}{1}$  Mol/Liter.

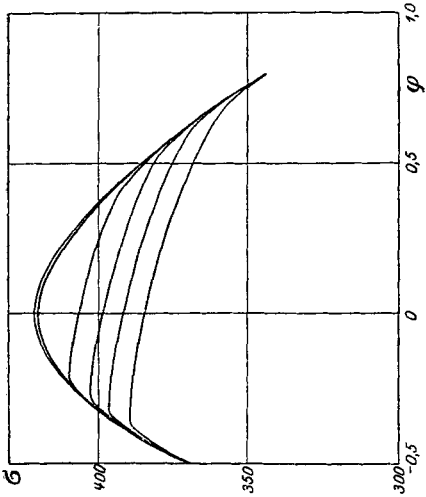


Abb. 8.  $nNaCl + xC_5H_{11}OH$   $x = 0; 0,01; 0,05; 0,1, 0,2$  und  $0,4$  Mol/Liter.

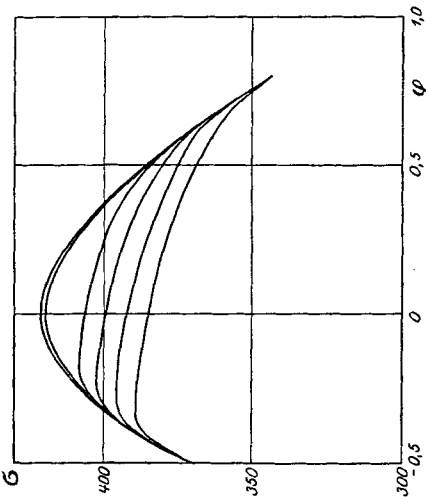


Abb. 9.  $nNaCl + xC_5H_{11}OH$ , berechnet.

tionsschicht), die auch sonst bei der Adsorption aus Lösungen an anderen Grenzflächen beobachtet werden, worauf zuerst FREUNDLICH hingewiesen hat. Viel merkwürdiger erscheint die Verschiebung des Maximums. Denn wenn das Maximum z. B. in einer mit Paraldehyd ge-

sättigten  $Na_2SO_4$ -Lösung bei 0,05 Volt liegt, während es ohne Paraldehydzusatz bei 0,48 liegen würde, so bedeutet dieses, daß die Gegenwart einer monomolekularen Schicht adsorbierter Paraldehydmoleküle oder richtiger, der Ersatz von  $H_2O$ -Molekülen in der Oberflächenschicht durch Paraldehydmoleküle einen 0,43 gleichen Potentialsprung hervorruft<sup>1</sup>. Die Entstehung dieser Potentialsprünge kann allerdings ohne Schwierigkeiten erklärt werden, wenn man bedenkt, daß die adsorbierten Moleküle Dipole enthalten, die in der Oberflächenschicht orientiert werden oder auch, daß die Moleküle von Oberflächenkräften einseitig polarisiert werden können (GOUY). Potentialsprünge dieser Art blieben aber in der Elektrochemie bis vor kurzem unberücksichtigt. Diese Lücke ist jetzt durch die Messungen der Kontaktpotentiale (VOLTA-Effekte) an der Trennungsfläche Flüssigkeit/Gas ausgefüllt worden. Die Untersuchungen von KENRICK (37), GUYOT (38) und die des Verfassers (39) haben gezeigt, daß bei der Adsorption von kapillaraktiven Nichtelektrolyten an dieser Trennungsfläche wohl definierte und gut meßbare Potentialsprünge sich ausbilden. Diese Potentialsprünge werden an der Trennungsfläche Metall/Lösung durch Potentialsprünge, die durch Ionenaustausch zwischen beiden Phasen entstehen, verdeckt, sind daher der unmittelbaren Messung nicht zugänglich und müssen an Hand der Elektrokapillarkurve aus dem Totalpotentialsprünge erst herausgeschält werden. An der Trennungsfläche Lösung/Dielektrikum liegen die Verhältnisse insofern einfacher, als in diesem Falle die Adsorptionssprünge mittels einer geeigneten elektrostatischen Meßmethode unmittelbar gemessen werden können. Es sollen hier kurz die Resultate dieser elektrostatischen mit denen der kapillarelektischen Messungen zusammengestellt werden, da der Vergleich zwischen den beiden Gruppen von Vorgängen in vielen Fällen ein geeignetes Mittel erscheint, um den Mechanismus der Adsorption von Nichtelektrolyten an einer Metalloberfläche aufzuklären. Oberflächenspannungsdaten, die sich auf diese beiden Grenzflächen beziehen, sind schon von GOUY (21) und von HARKINS und EWING (40) zusammengestellt worden. Es fehlten diesen Forschern aber die Kenntnisse der Potentialsprünge an der freien Flüssigkeitsoberfläche; HARKINS und EWING ließen übrigens die elektrischen Einflüsse überhaupt unberücksichtigt, was ihre Resultate für die Trennungsfläche Hg/organische Substanz zum Teil entwertet; in vielen Punkten besteht aber Übereinstimmung zwischen den Schlüssen, die sie ziehen und denen, die hier gemacht werden. Im folgenden wollen wir mit  $\Delta$  die Erniedrigung der Oberflächenspannung des Wassers durch die gelöste Substanz, mit  $\varepsilon$  die Kontaktpotentialdifferenz Luft/Lösung be-

<sup>1</sup> Das Zusammenfallen der Kurven der Grundlösung und der Kurve der aktiven Substanz in genügender Entfernung vom Maximum zeigt, daß ein merklicher Potentialsprung zwischen der Lösung in der Bezugs Elektrode und der Lösung der aktiven Substanz nicht bestehen kann.

zeichnen, wobei für die Grenzfläche Luft/Wasser  $\varepsilon = 0$  gesetzt wird. Diese Größen sind mit  $\Delta_{Hg}$ , der Erniedrigung der maximalen Oberflächenspannung an der Grenzfläche Hg/Lösung und mit  $\varepsilon_{Hg} = -\Delta\varphi_{max}$  zu vergleichen, wobei  $\Delta\varphi_{max}$  die Verschiebung des  $\varphi_{max}$ -Wertes bei dem Übergange von der Grundlösung zur Lösung mit dem organischen Zusatz bedeutet. Diese Verschiebung ist mit einem Minuszeichen zu nehmen, weil wir ja mit  $\varphi$  die Potentialdifferenz zwischen Lösung und Hg bezeichnen; positives  $\varepsilon_{Hg}$ , also Verschiebung von  $\varphi_{max}$  in der Richtung kleinerer  $\varphi$ -Werte bedeutet demnach, daß die adsorbierten Moleküle eine Doppelschicht erzeugen, deren positive Belegung dem Metall zugerichtet ist. Die in der Tabelle 3 angeführten  $\varepsilon$ -Werte sind nach den Daten des Verfassers, die  $\Delta$ -Werte nach verschiedenen Literaturangaben interpoliert. Der Vergleich zwischen den  $\Delta$ - und  $\Delta_{Hg}$ - und den  $\varepsilon$ - und  $\varepsilon_{Hg}$ -Werten kann nur einen halbquantitativen Charakter haben, weil die Werte von  $\Delta$  sich meistens auf elektrolytfreie, die von  $\Delta_{Hg}$  und  $\varepsilon_{Hg}$  sich aber auf Lösungen beziehen, die, wo nicht anderes besonders angegeben,  $Na_2SO_4$  in norm. Konzentration enthielten; das gelöste Salz übt einerseits eine aussalzende, also adsorptionserhöhende Wirkung aus, andererseits beeinflußt aber die Existenz einer Ionendoppelschicht, wie weiter unten gezeigt werden soll, wesentlich den Adsorptionsvorgang selbst. Die Größen  $\varepsilon$  und  $\varepsilon_{Hg}$  sollten, um streng vergleichbar zu sein, auf gleiche adsorbierte Mengen bezogen werden, zu deren Berechnung die nötigen Daten aber meistens fehlen, so daß wir uns zur Zeit mit dem Vergleiche von gleichkonzentrierten Lösungen begnügen müssen. Aus Tabelle 3 können wir folgende Schlüsse über das Verhalten einzelner Körperklassen machen. Aliphatische einwertige Alkohole und Säuren, Äther, Ester, Ketone geben an beiden Grenzflächen positive  $\varepsilon$ - und  $\varepsilon_{Hg}$ -Werte, wobei  $\varepsilon_{Hg}$  fast ausnahmslos kleiner als  $\varepsilon$  ist; der Unterschied ist bei den ersten Gliedern der homologen Reihen am beträchtlichsten. Solche Verbindungen wie Essigsäure und Methylalkohol verschieben das Maximum der Elektrokapillarkurve nur wenig, trotzdem sie die Grenzfläche Luft/Lösung merklich aufladen. Bei Verlängerung der Kohlenstoffkette wird der Unterschied immer kleiner. Ähnliche Beziehungen bekommt man für die  $\Delta$ -Werte; die Adsorbierbarkeit ist an der Hg-Oberfläche kleiner als an der freien Oberfläche der Lösung; aber auch diese Diskrepanz vermindert sich bei Verlängerung der Kette. Die Säuren zeigen im allgemeinen etwas größere Unterschiede im Verhalten an den beiden Grenzflächen als die Alkohole. Berechnet man nach der Formel von GIBBS

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{\partial \sigma}{\partial c}$$

aus den  $\Delta$ -,  $c$ -Kurven die Größen  $\Gamma_\infty$ , also die adsorbierten Mengen, die der Sättigung der Oberflächenschicht mit der adsorbierten Substanz entsprechen, so bekommt man, wie aus Tabelle 4 ersichtlich ist, für diese Körpergruppe an den beiden Grenzflächen Werte, die einander sehr nahe liegen. Die große Ähnlichkeit zwischen den me-

Tabelle 3.

	<i>c</i>	$\Delta$	$\Delta H_g$	$\varepsilon$	$\varepsilon H_g$
Methylalkohol . . .	molar	7,2 (41)	3,3 (35)	0,10 (39)	0,02 (35)
Äthylalkohol . . .	"	15,9 (41)	9,5 (35)	0,23 (39)	0,08 (35)
Propylalkohol . . .	"	29,1 (41)	31,0 (35) (+ 0,01 n $Na_2SO_4$ 25,8)	0,32 (39)	0,24 (35)
Isopropylalkohol . .	"	26,2 (41)	21,7 (35)	—	—
Isobutylalkohol . .	0,1 mol.	16,7 (41)	14,3 (35)	—	—
Isoamylalkohol . . .	"	30,0 (41)	31,0 (35)	0,25 (39)	~0,25 (35)
tert.-Amylalkohol .	"	20,4 (41)	22,6 (35)	0,29 (39)	0,35 (35)
Allylalkohol . . . .	mol.	21,5 (41)	24,2 (35)	0,26 (39)	0,15 (35)
Essigsäure . . . . .	2/1 mol.	17,3 (41)	12,2 (35)	0,22 (39)	0,00 (35)
Propionsäure . . . .	mol.	25,0 (42)	23,3 (35)	0,27 (39)	0,11 (35)
norm. Buttersäure . .	ges.	—	43,0 (35)	~0,35 (39)	0,14 (35)
norm. Capronsäure . .	0,07 mol.	39,0 (43)	36,8 (44) (+ 0,3 n $KNO_3$ )	0,34 (39)	0,21 (44)
$\alpha$ -Crotonsäure . . . .	ges.	—	—	~0,45 (39)	0,11 (35)
Äther . . . . .	ges.	~ 43 (45)	29,3 (35)	~0,52 (39)	$\geq$ 0,38 (35)
Äthylacetat . . . . .	"	30,1 (41) (0,5 mol.)	32,7 (35)	~0,58 (39)	$\geq$ 0,43 (35)
Aceton . . . . .	mol.	17,4 (41)	15,2 (35)	0,38 (39)	0,25 (35)
Paraldehyd . . . . .	ges.	—	—	0,36 (39)	~0,45 (35)
Ammoniak . . . . .	mol.	2,4 (46)	2,4 (36)	0,08 (39)	0,02 (36)
Triäthylamin . . . .	0,1 mol.	22,2 (47)	32,3 (35) (ohne $Na_2SO_4$ Zusatz)	0,53 (39)	~0,35 (36)
Allylamin . . . . .	mol.	18,9 (41)	28,0 (36)	—	—
Acetonitril . . . . .	?	—	—	0,27 (39) (3 mol.)	0,25 (36)
Acetamid . . . . .	mol.	3,7 (41)	10,1 (35)	—	—
Äthylenglykol . . . .	"	3,1 (39)	7,1 (35)	0,10 (39)	0,03 (36)
Glycerin . . . . .	"	0,4 (41)	9,3 (35)	0,02 (39)	0,005 (36)
Rohrzucker . . . . .	"	— 2,0 (41)	23,8 (35)	0,002 (39)	0,00 (36)
Oxalsäure . . . . .	0,1 mol.	0,3 (48)	1,6 (35)	—0,004 (39)	0,04 (36)
Malonsäure . . . . .	mol.	4,2 (48)	11,8 (35)	—0,006 (39)	—0,055 (36)
Weinsäure . . . . .	"	— 0,1 (48)	9,8 (29) (ohne $Na_2SO_4$ Zusatz)	—	—
Benzol . . . . .	ges.	~ 13 (45)	23,1 (44)	0,01? (39)	0,11 (44)
Phenol . . . . .	0,1 mol.	11,6 (49)	36,6 (35)	0,03 (39)	—0,15 (35)
<i>o</i> -Kresol . . . . .	"	20,8 (39)	50,0 (44)	0,01 (39)	—0,20 (44)
<i>p</i> -Kresol . . . . .	"	28,6 (39)	51,5 (44)	0,26 (39)	—0,29 (44)
Anisol . . . . .	ges.	—	—	0,17 (39) (0,02 mol.)	—0,05 (35)
Brenzkatechin ( <i>o</i> ) . .	0,1 mol.	3,0 (49)	29,7 (35)	—0,01 (39)	—0,18 (35)
Hydrochinon ( <i>p</i> ) . . .	"	1,1 (49)	28,0 (35)	—0,03 (39)	—0,20 (35)
Resorcin ( <i>m</i> ) . . . . .	"	2,1 (49)	29,7 (35)	—0,04 (39)	—0,22 (35)
Pyrogallol . . . . .	mol.	12,7 (49)	40,8 (35)	—0,05 (39)	—0,25 (35)
Anilin . . . . .	0,01 mol.	0,3 (39)	17,4 (36)	0,01 (39)	—0,03 (36)
" . . . . .	0,1 mol.	0,3 (39)	46,8 (36)	0,12 (39)	0,02 (36)
<i>p</i> -Toluidin . . . . .	ges.	—	40,8 (36)	0,30 (39)	0,05 (36)
Nitrobenzol . . . . .	0,007 mol.	—	—	0,03 (39)	0,25 (44)
Benzoesäure . . . . .	0,01 mol.	2,0 (39)	22,9 (35)	0,08 (39)	0,05 (35)
<i>o</i> -Phthalsäure . . . .	"	—	—	0,02 (39)	0,15 (35)

Tabelle 3 (Fortsetzung).

	<i>c</i>	$\Delta$	$\Delta_{Hg}$	$\epsilon$	$\epsilon_{Hg}$
Benzylalkohol . . . . .	ges.	~ 30 (44)	54,9 (35)	0,33 (39)	0,11 (35)
Benzylamin . . . . .	„	—	61,3 (36)	~ 0,50 (39)	~ 0,35 (36)
Chloroform . . . . .	„	~ 19 (45)	20,8 (35)	~ -0,05 (39)	-0,2 (35)
Chloralhydrat . . . . .	mol.	—	—	-0,37 (39)	~ -0,35 (35)
Chloressigsäure . . . . .	„	12,2 (50)	24,6 (35)	-0,10 (39)	-0,09 (35)
Trichloressigsäure . . . . .	„	22,6 (42)	33,6 (44)	-0,42 (39)	~ -0,25 (44)
$\beta$ -Chlorpropion- säure . . . . .	0,1 mol.	—	14,1 (44)	0,02 (39)	0,02 (44)
Äthylchlorhydrin . . . . .	mol.	—	33,9 (44)	0,00 (39)	0,05 (44)
Bromessigsäure . . . . .	„	12,6 (50)	38,9 (44)	-0,09 (39)	~ -0,2 (44)
Jodäthyl . . . . .	ges.	—	39,7 (35)	~ 0,0 (39)	-0,35 (35)
$\beta$ -Jodpropionsäure . . . . .	0,2 mol.	—	73,1 (44)	—	-0,32 (44)
Harnstoff . . . . .	mol.	-0,3 (41)	7,5 (35)	0,001 (39)	-0,05 (35)
Thioharnstoff . . . . .	„	-0,1 (44)	39,7 (44) (+ n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	-0,03 (39)	-0,36 (44)
$\alpha$ -Thiomilchsäure . . . . .	0,15 mol.	—	40,5 (44)	—	-0,07 (44)
Thioessigsäure . . . . .	0,35 mol.	—	35,0 (44)	—	-0,32 (44)
Äthylmercaptan . . . . .	0,17 mol.	—	20,1 (44)	—	~ 0,0 (44)
Tetrapropylammo- niumchlorid . . . . .	0,1 mol	3,4 (51)	16,4 (44) (ohne Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Zusatz)	0,24 (50)	0,24 (44)

Tabelle 4.

	$\Gamma_{\infty} H_2O/Luft$	$\Gamma_{\infty} H_2O/Hg$
tert. Amylalkohol . . . . .	4,40 · 10 <sup>-10</sup>	4,30 · 10 <sup>-10</sup>
norm. Capronsäure . . . . .	5,38 · 10 <sup>-10</sup>	5,6 · 10 <sup>-10</sup>
<i>p</i> -Kresol . . . . .	5,8 · 10 <sup>-10</sup>	8,2 · 10 <sup>-10</sup>
<i>o</i> -Kresol . . . . .	4,8 · 10 <sup>-10</sup>	5,8 · 10 <sup>-10</sup>
Brenzkatechin . . . . .	1,8 · 10 <sup>-10</sup>	4,0 · 10 <sup>-10</sup>
Pyrogallol . . . . .	2,3 · 10 <sup>-10</sup>	2,7 · 10 <sup>-10</sup>

chanischen und elektrischen Eigenschaften der adsorbierten Schichten an den beiden Grenzflächen, die man im Falle dieser Körper beobachtet, läßt keinen Zweifel darüber übrig, daß die adsorbierten Moleküle an beiden Grenzflächen ähnlich orientiert sind. Nun wissen wir (LANGMUIR, HARKINS, ADAM u. a.), daß bei der Adsorption an der freien Wasseroberfläche von Verbindungen, die aus einer polaren Gruppe und einer Kohlenwasserstoffkette aufgebaut sind, letztere aus dem Lösungsinern ausgestoßen wird, während die polare Gruppe nach innen hineingezogen wird, und es ist höchst wahrscheinlich, daß die positive Aufladung des Außenraumes mit der dabei stattfindenden Orientierung der C-O-Bindung im engen Zusammenhange steht.

Nach dem, was wir eben festgestellt haben, muß diese Orientierung im wesentlichen unverändert bleiben, wenn wir zu der Adsorption an der Trennungsfläche Lösung/Hg übergehen; wenn also z. B. Propyl-



alkohol an dieser Trennungsfläche adsorbiert wird, so ist die *OH*-Gruppe mit der Lösung, die Kohlenwasserstoffkette mit dem Metall verbunden, eine Tatsache, die zunächst etwas befremdend erscheint, die aber dem Verhalten der stark hydratisierten anorganischen Ionen im gewissen Sinne analog ist.

Die Orientierung, die für die Adsorption an der freien Oberfläche charakteristisch ist, scheint auch im Falle der alifatischen Amine und Nitrile bei dem Übergange zur adsorbierenden *Hg*-Oberfläche unverändert zu bleiben, allerdings beobachtet man in diesem Falle bei dem genannten Übergange nicht ein Fallen, sondern ein Steigen der Adsorbierbarkeit, was mit der großen Affinität zwischen Metall und Stickstoffatom im Zusammenhange stehen muß. Geht man zu Verbindungen über, die mehrere Hydroxyl- oder Karboxylgruppen im Molekül enthalten, so beobachtet man bei Einführung einer zweiten und weiterer polarer Gruppen ein rasches Fallen der Adsorbierbarkeit an der freien Oberfläche, so daß Verbindungen, die mehrere polare Gruppen im Molekül enthalten, wie Rohrzucker oder Weinsäure, nicht mehr positiv, sondern negativ adsorbiert werden ( $\Delta < 0$ ). Die  $\varepsilon$ -Werte sind dabei klein, aber positiv, abgesehen von den zweibasischen Säuren, die kleine negative  $\varepsilon$ -Werte ergeben. Verfolgt man den Einfluß der Einführung weiterer polarer Gruppen auf die Adsorbierbarkeit an der *Hg*-Oberfläche, so beobachtet man auch in diesen Fällen eine Abnahme der Adsorbierbarkeit, letztere ist aber verhältnismäßig gering, so daß Verbindungen, die dieser Körperklasse angehören, eine viel größere Adsorbierbarkeit an der *Hg*-Oberfläche als an der freien Wasseroberfläche zeigen. So hat man für Rohrzucker trotz des negativen  $\Delta$ -Wertes einen positiven  $\Delta_{Hg}$ -Wert gleich 23,8; eine positive Aufladung der *Hg*-Oberfläche tritt aber dabei nicht auf,  $\varepsilon_{Hg}$  ist gleich Null. Die Orientierung, mit der die positive Aufladung im Zusammenhange stand, ist also hier verschwunden, die Moleküle dieser Verbindungen müssen in der Oberflächenschicht flach liegen und die Arbeit, die bei der Annäherung der *OH*-Gruppen an das Metall gewonnen wird, kompensiert zum Teil den Einfluß der Vergrößerung der Affinität zum Lösungsmittel. Im Falle zweibasischer Säuren (Oxalsäure, Malonsäure), die kleine negative  $\varepsilon$ -Werte geben, sind auch die  $\varepsilon_{Hg}$ -Werte negativ, und zwar der absoluten Größe nach größer als die entsprechenden  $\varepsilon$ -Werte. Diese Begünstigung der negativen Aufladung ist eine Erscheinung, die für den Vorgang der Adsorption an der *Hg*-Oberfläche sehr charakteristisch ist und auf die wir noch mehrmals stoßen werden. Besonders deutlich tritt sie hervor bei den Benzolderivaten, von denen insbesondere die Phenole ausführlich untersucht sind. An der Grenzfläche Lösung/Luft zeigen die verschiedenen Phenole sehr verschiedenes Verhalten: einwertige Phenole geben positive  $\varepsilon$ -Werte, wobei der Effekt beim *p*-Kresol sehr viel stärker ausgeprägt ist, als beim *o*-Kresol; mehrwertige Phenole geben kleine negative Effekte. Die verschiedenen Iso-

mere zeigen auch eine sehr verschiedene Beeinflussung der Oberflächenspannung, die dichteste Packung entspricht bei den Kresolen der *p*-Form, bei den Dioxybenzolen der *o*-Form. Geht man zu der adsorbierenden Hg-Oberfläche über, so beobachtet man folgendes: alle  $\epsilon_{Hg}$ -Werte sind stark negativ, die  $\Delta_{Hg}$ -Werte sind für die verschiedenen Isomeren annähernd gleich und stets viel größer als die entsprechenden  $\Delta$ -Werte. Die Packung der adsorbierten Moleküle ist viel dichter geworden, wie aus dem Vergleiche der  $\Gamma_{\infty}$ -Werte hervorgeht (Tabelle 4). Der Übergang zur adsorbierenden Hg-Oberfläche bedingt also in diesem Falle eine wesentliche Änderung des Baues der Oberflächenschicht, wobei die Tendenz, die äußere Phase (der Lösung gegenüber) negativ aufzuladen, stark begünstigt wird. Wir können zur Zeit noch keine näheren Angaben über den Bau dieser am Hg haftender Schichten machen, zweifellos tritt aber das Hg in ihnen in eine nahe Verbindung mit den polaren Gruppen des Moleküls. Bezeichnend ist in diesem Sinne, daß Benzol selbst ein positives  $\epsilon_{Hg}$  gibt und daß *p*-Kresol in verdünnten Lösungen an einer Hg-Oberfläche eine kleinere Adsorbierbarkeit zeigt als *o*-Kresol, was auf ein Hereinragen der  $CH_3$ -Gruppe des adsorbierten *p*-Kresolmoleküls in die Lösung hindeutet. Wir haben also hier, wie es scheint, eine vollkommene Umorientierung der adsorbierten Moleküle beim Übergange von der freien Oberfläche der Lösung zur Grenzfläche Lösung/Hg vor uns. Im Falle der aromatischen Amine deutet die Form der Elektrokapillarkurve und die Abhängigkeit der  $\epsilon_{Hg}$ -Werte von der Konzentration auf die Existenz zweier Orientierungsmöglichkeiten der adsorbierten Moleküle, von denen die eine einem negativen  $\epsilon_{Hg}$ -Werte entspricht. Die  $\Delta_{Hg}$ -Werte sind auch in diesem Falle durchweg größer als die  $\Delta$ -Werte. Von den in der Seitenkette substituierten Benzolderivaten geben die zwei untersuchten Säuren zum Unterschiede von den alifatischen Säuren negative  $\epsilon_{Hg}$ -Werte, für Benzylalkohol und Benzylamin sind diese positiv, in allen Fällen äußert sich aber der aromatische Charakter der Verbindung in der viel höheren Adsorbierbarkeit an der Hg-Oberfläche. In diesem Zusammenhange muß erwähnt werden, daß auch an einer Kohlenoberfläche aromatische Verbindungen und alifatische Verbindungen mit mehreren polaren Gruppen, wie FREUNDLICH (52) betont, viel stärker adsorbiert werden, als man es nach ihrem Verhalten an der freien Wasseroberfläche erwarten könnte.

Charakteristisch ist auch das Verhalten von halogensubstituierten Verbindungen. Diese geben bei nicht zu langer Kohlenstoffkette negative  $\epsilon$ -Werte, die Adsorbierbarkeit steigt beim Übergange von Chlorderivaten zu Bromderivaten etwas, beim Übergange zu Jodderivaten merklich an (50), die  $\epsilon$ -Werte ändern sich dabei aber nur wenig, werden eher etwas kleiner. An einer Hg-Oberfläche geben diese Verbindungen ebenfalls negative  $\epsilon_{Hg}$ -Werte, die  $\Delta_{Hg}$  sich durchweg größer als die entsprechenden  $\Delta$ -Werte; insbesondere beobachtet man aber ein enormes

Ansteigen der Adsorbierbarkeit beim Übergange von *Cl*- zu *Br*- und insbesondere zu *J*-Derivaten. So ist  $\beta$ -Jodpropionsäure an einer *Hg*-Oberfläche 36mal leichter adsorbierbar und ladet viel stärker negativ auf als  $\beta$ -Chlorpropionsäure (44). Es tritt hier dieselbe spezifische Wechselwirkung zwischen *Hg*-Oberfläche und *J*-Atom auf, die uns schon aus dem Studium der Elektrokapillarkurve der anorganischen Elektrolyte her bekannt ist. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Schwefelverbindungen, die durchweg sehr hohe  $\Delta_{Hg}$  geben. Thioharnstoff, eine Verbindung, die außerordentlich befähigt ist, in Komplexe mit Schwermetallen einzugehen, zeigt auch eine sehr große Adsorbierbarkeit an der *Hg*-Oberfläche, die mit einer negativen Aufladung verbunden ist; die Elektrokapillarkurven haben eine große Ähnlichkeit mit den Kurven eines aktiven Anions (Abb. 11). Verbindungen, die eine *SH*-Gruppe enthalten,

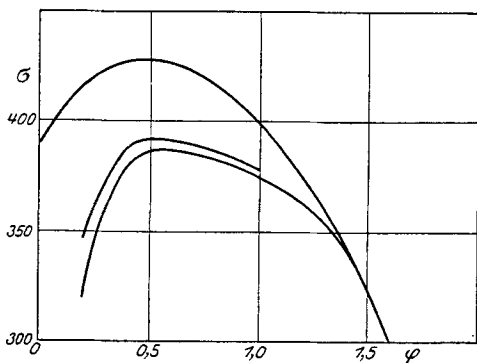


Abb. 12.

$nNa_2SO_4$ ,  $nH_2SO_4 + CH_3CH(SH)COOH$  und  
 $nNa_2SO_4 + 0,14 nCH_3CH(SH)COOH$ .

geben Kurven (Abb. 12) die auf eine Umorientierung des adsorbierten Moleküls bei einem bestimmten  $\varphi$ -Werte hindeuten: an einer ungeladenen oder negativ geladenen *Hg*-Oberfläche verhalten sie sich den entsprechenden Sauerstoffverbindungen ähnlich, bei positiver Ladung der *Hg*-Oberfläche tritt die spezifische Wechselwirkung zwischen *Hg* und *S*-Atom hervor.

Das ganze Gebiet ist charakterisiert durch eine Überlagerung von Effekten, die durch die Wechselwirkung zwischen den gelösten Molekülen und dem Lösungsmittel bedingt sind und die also in demselben Maße an der Grenzfläche Lösung/Luft hervortreten und von spezifischen von der *Hg*-Oberfläche ausgehenden Einflüssen, unter denen die Begünstigung der „negativen Orientierung“ besonders hervorzuheben ist.

Wir wollen nun zeigen, daß die Voraussetzungen, die wir über die Eigenschaften der adsorbierten Schichten machen mußten, um die flachere Form der Elektrokapillarkurven in nichtwässrigen Lösungen und die Verschiebung des Maximums zu deuten, ausreichen, um auch die Form der Elektrokapillarkurven in wässrigen Lösungen organischer Verbindungen zu erklären (53). Aus Gl. (5) folgt nämlich für den Fall, daß die Konzentration der organischen Substanz  $c$  und die Potentialdifferenz als variabel betrachtet werden:

$$d\sigma = E d\varphi - RT \Gamma d \ln c$$

und

$$\frac{1}{RT} \left( \frac{\partial E}{\partial \ln c} \right)_{\varphi} = - \left( \frac{\partial \Gamma}{\partial \varphi} \right)_{c}, \quad (16)$$

eine Gleichung, die zuerst von GOUY abgeleitet worden ist.

Aus Gleichung (16) folgt:

$$\frac{1}{RT} \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{\varphi} = - \left( \frac{\partial \Gamma}{\partial \varphi} \right)_{c} \left( \frac{\partial \ln c}{\partial T} \right)_{\varphi} = \left( \frac{\partial \ln c}{\partial \varphi} \right)_{T}. \quad (17)$$

Nehmen wir an, daß wir uns im Gebiete der HELMHOLTZschen Doppelschichten befinden und bezeichnen wir, wie früher, die Kapazität der Doppelschicht in Abwesenheit von organischen Molekülen mit  $C$ , die Kapazität des mit den adsorbierten Molekülen bedeckten Anteils der Oberfläche mit  $C'$  ( $C' < C$ ), die  $\varphi$ -Werte, die dem Maximum in Abwesenheit der organischen Substanz und bei vollkommener Sättigung der Oberfläche mit den organischen Molekülen entsprechen bzw. mit  $\varphi_0$  und  $\varphi_N$ , so gilt offenbar

$$E = -C(\varphi - \varphi_0)(1 - \Gamma S) - C'(\varphi - \varphi_N)\Gamma S$$

$$\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{\varphi} = (C - C')(\varphi - \varphi_0)S + C'(\varphi_N - \varphi_0)S, \quad (18)$$

wo  $S = \frac{1}{\Gamma_{\infty}}$  die Oberfläche ist, die von einem Mol der adsorbierten Substanz gesättigt werden kann,  $\Gamma S$  also den von den adsorbierten Molekülen besetzten Bruchteil der Oberfläche darstellt, wobei vorausgesetzt wird, daß  $S$  von  $T$  und  $\varphi$  unabhängig ist. Aus Gl. (17) und (18) bekommen wir nach Integration zwischen den Grenzen  $\varphi$  und  $\varphi_0$  für das Verhältnis zweier  $c$ -Werte, die einem gleichen  $T$ -Werte entsprechen

$$\left. \begin{aligned} \ln c \Big|_{\varphi_0}^{\varphi} &= \frac{S}{RT} \left[ \frac{1}{2} (C - C')(\varphi - \varphi_0)^2 + C'(\varphi - \varphi_0)(\varphi_N - \varphi_0) \right] \\ &= -\frac{\Phi S}{RT}. \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

Gl. (19) läßt sich auch auf einem anderen Wege leicht ableiten. Bezeichnet man mit  $W_0$  die Adsorptionsarbeit, die  $\varphi = \varphi_0$  entspricht, so kann man auf rein elektrostatischem Wege die Arbeit  $W_0 - W$  berechnen, die bei der Adsorption eines Mols der organischen Substanz gegen die elektrischen Kräfte geleistet werden muß; diese Rechnung ergibt

$$W - W_0 = \Phi S,$$

woraus sich nach dem BOLTZMANNschen Verteilungssatze Gl. (19) ergibt. Die Anwesenheit eines negativen in  $(\varphi - \varphi_0)$  quadratischen Gliedes im Ausdrucke für  $\Phi$  bringt es mit sich, daß die Adsorptionsarbeit in genügender Entfernung vom Maximum auf Null heruntergebracht wird; die organischen Moleküle mit der kleineren Dielektrizitätskonstante werden unter dem Einflusse des elektrischen Feldes aus der Oberflächenschicht schließlich herausgepreßt. Dieser adsorptionshemmende Einfluß der elektrischen Ladungen ist der aussalzenden Wirkung starker Elektro-

lyte vollkommen analog. Ist  $\varphi_N$  von  $\varphi_0$  verschieden, so liegt das Maximum der Adsorption nicht bei  $\varphi_0$ , sondern bei  $\varphi_0 - \frac{C'}{C - C'} (\varphi_N - \varphi_0)$ . Nimmt man an, daß die Kräfte zwischen den adsorbierten Molekülen von  $\varphi$  unabhängig sind, so entsprechen gleichen  $\Gamma$ -Werten auch gleiche  $\Delta\sigma$ -Werte. Ist also die  $\Delta\sigma, c$ -Kurve für  $\varphi = \varphi_0$  bekannt, so lassen sich daraus nach Gl. (19) die  $\Delta\sigma, c$ -Kurven für jeden beliebigen  $\varphi$ -Wert, und folglich auch die Elektrokapillarkurven für jeden beliebigen  $c$ -Wert berechnen. Diese Rechnung ist für den Fall des tertiären Amylalkohols durchgeführt worden; Abb. 8 stellt die beobachteten Elektrokapillarkurven dar, Abb. 9 die aus der  $\varphi = \varphi_0$  entsprechenden  $\Delta\sigma, c$ -Kurve unter Zuhilfenahme der Werte  $C' = 4,4 \text{ Mf/qcm}$  und  $\varphi_N - \varphi_0 = -0,5$  Volt berechneten. Die Übereinstimmung ist eine sehr befriedigende, nur biegen die berechneten Kurven nicht so scharf um wie die beobachteten; aber auch diesem Umstande kann man gerecht werden, wenn man die Größe  $S$  nicht als eine Konstante, sondern als von  $\Gamma$  abhängig betrachtet.

### Organische Elektrolyte.

Ein besonderes Interesse stellen die Salze starker organischer Basen mit kapillaraktiven Säuren vor ( $N[C_2H_5]_4 \cdot \frac{1}{2} H_2SO_4$ , Abb. 13). Die Verhältnisse liegen hier gerade umgekehrt, wie bei den kapillaraktiven anorganischen Elektrolyten. Das Kation ist aktiv und das Anion inaktiv (man vergleiche Abb. 6 und Abb. 13). Die Analogie ist aber nicht vollkommen, es fehlt bei den organischen Elektrolyten der charakteristische steile Abfall der Elektrokapillarkurve in Gegenwart des aktiven Ions.

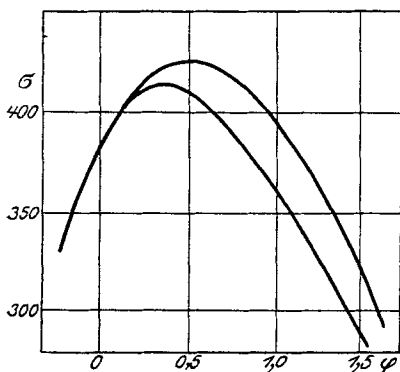


Abb. 13.

$nNa_2SO_4$  und  $N(C_2H_5)_4 \cdot \frac{1}{2} H_2SO_4$ .  
(Nach Gouy.)

Die substituierten Ammoniumsalze zeigen eine merkliche Aktivität auch an der Grenzfläche Luft/Lösung; die  $\Delta$ -Werte sind aber in diesem Falle stets kleiner als die  $\Delta_{Hg}$ -Werte (vgl.  $NProp_4Cl$  in Tabelle 3). Bemerkenswert ist dabei, daß, während die Adsorbierbarkeit bei der Adsorption an der Grenzfläche Luft/Lösung bei dem Übergange von trisubstituierten Salzen zu tetrasubstituierten stets merklich fällt (39), an einer  $Hg$ -Oberfläche das entgegengesetzte Verhalten beobachtet wird; die  $\Delta_{Hg}$ -Werte liegen nämlich nach den Angaben von Gouy für das Tetrasalz etwas höher als für das Trisalz (36). Ähnlich wie an einer  $Hg$ -Oberfläche verhalten sich diese Salze auch bei kolloidchemischen Versuchen (54).

Die substituierten Ammoniumsalze zeigen eine merkliche Aktivität auch an der Grenzfläche Luft/Lösung; die  $\Delta$ -Werte sind aber in

diesem Falle stets kleiner als die  $\Delta_{Hg}$ -Werte (vgl.  $NProp_4Cl$  in Tabelle 3). Bemerkenswert ist dabei, daß, während die Adsorbierbarkeit bei der Adsorption an der Grenzfläche Luft/Lösung bei dem Übergange von trisubstituierten Salzen zu tetrasubstituierten stets merklich fällt (39), an einer  $Hg$ -Oberfläche das entgegengesetzte Verhalten beobachtet wird; die  $\Delta_{Hg}$ -Werte liegen nämlich nach den Angaben von Gouy für das Tetrasalz etwas höher als für das Trisalz (36). Ähnlich wie an einer  $Hg$ -Oberfläche verhalten sich diese Salze auch bei kolloidchemischen Versuchen (54).

## Nichtwässrige Lösungen.

Aus der Tatsache, daß die Adsorption von Molekülen eines gelösten Nichtelektrolyten einen Potentialsprung in der Oberflächenschicht bedingt, folgt, daß auch die Anwesenheit der Moleküle des Lösungsmittels in der Oberflächenschicht einen Potentialsprung von derselben Art im allgemeinen zustande bringen muß. Um dieses nachzuprüfen, wurden von FRUMKIN Messungen mit verschiedenen Lösungsmitteln angestellt (27, II). Die Deutung der Resultate dieser Messungen wird durch zwei Umstände erschwert. Erstens müssen diese Messungen, um vergleichbar zu sein, auf dieselbe Elektrode, z. B. auf eine wässrige Normalkalomelektrode, bezogen werden. Es kommt aber dadurch in die Rechnung der Potentialsprung zwischen der nichtwässrigen Lösung und der wässrigen Lösung der Kalomelektrode hinein, über den wir bis jetzt recht wenig Bestimmtes wissen. Auf die viel umstrittene Theorie dieser Potentialsprünge kann hier nicht eingegangen werden; in den zitierten Arbeiten wurde die aus verschiedenen Gründen sehr wahrscheinliche Voraussetzung gemacht, daß die Größe der Potentialsprünge zwischen Elektrolytlösungen ( $AgNO_3$ ) in Wasser einerseits und in  $CH_3OH$ ,  $C_2H_5OH$  und  $CH_3COCH_3$  andererseits einige Millivolt nicht übersteigt. Die zweite Schwierigkeit besteht darin, daß man aus Löslichkeitsgründen in den nichtwässrigen Lösungsmitteln nur von solchen Salzen Gebrauch machen kann, die mehr oder weniger aktive Anionen haben und weiterhin wegen der Schwierigkeit dieser Messungen mit nicht zu verdünnten Lösungen arbeiten muß. Die beobachteten  $\varphi_{max}$ -Werte werden daher durch die Adsorption des Anions beeinflusst; die Extrapolation auf eine unendliche Verdünnung bringt eine neue Unsicherheit mit sich<sup>1</sup>. Die in der Tabelle 5 angeführten  $\varepsilon_{Hg}$ -Werte, die die Größe der Verschiebung des durch die Anionenadsorption nicht beeinflussten  $\varphi_{max}$ -Wertes beim Übergange von wässrigen zu Lösungen in den organischen Lösungsmitteln ergeben, sind deshalb auf einige Hundertstel Volt unsicher. Die zum Vergleich angeführten  $\varepsilon$ -Werte sind auf dieselbe Weise bestimmt worden, wie die  $\varepsilon$ -Werte der Tabelle 3 (39).

Tabelle 5.

	$\varepsilon$	$\varepsilon_{Hg}$
Methylalkohol . . . . .	0,38	0,13
Äthylalkohol . . . . .	0,38	0,20
Aceton . . . . .	0,57	0,33

Aus den Daten der Tabelle 5 ist es ersichtlich, daß die Kontaktpotentialdifferenz Lösungsmittel/ $Hg$  sich in demselben Sinne und um

<sup>1</sup> Eine ausführliche Diskussion dieser Frage, in der auch die Resultate anderer Forscher eingehend erörtert sind, vgl. in (3).

Beträge von gleicher Größenordnung beim Übergange von Wasser zu den organischen Lösungsmitteln ändert, wie die Kontaktpotentialdifferenz Lösungsmittel/Luft.

### Amalgame.

Elektrokapillarkurven von Amalgamen sind Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen; besonders sorgfältige Messungen verdanken wir ROTHMUND (28), GOUY (7) und CHRISTIANSEN (55). Diese Forscher

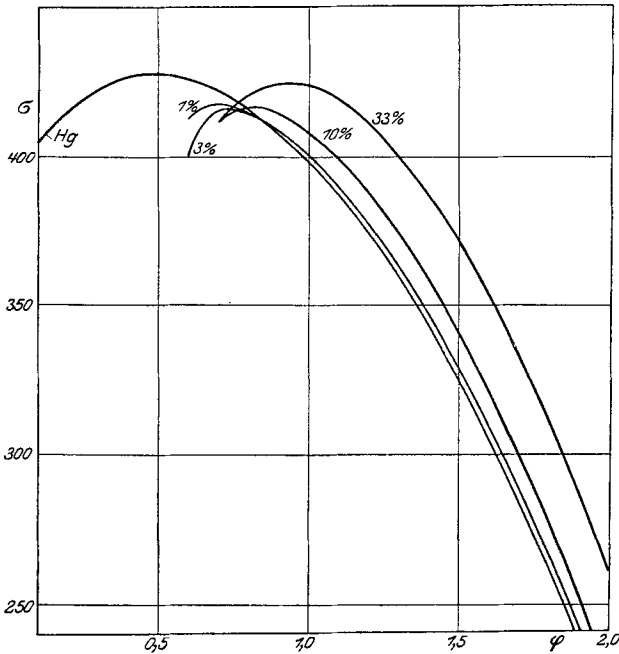


Abb. 14. Tl-Amalgam mit 0, 1, 3, 10 und 33 vH Tl in  $n\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

kamen zu dem Schlusse, daß die Elektrokapillarkurven von verdünnten Amalgamen, auf dieselbe Vergleichselektrode bezogen, mit der Kurve des reinen Hg zusammenfallen, insbesondere soll das Maximum bei demselben  $\varphi$ -Werte liegen, trotzdem die „natürliche“ Potentialdifferenz zwischen Amalgam und Lösung einen ganz anderen Wert haben kann wie die des reinen Hg. Dieses Resultat wird öfters als ein Beweis der Richtigkeit der Auffassung angeführt, nach der die Potentialdifferenz im Maximum in Abwesenheit von kapillaraktiven Substanzen gleich Null ist. In Wirklichkeit liegen die Verhältnisse nicht so ganz einfach und berechtigen keinesfalls zu dem zuletzt angeführten Schlusse. So zeigten die Messungen von GOUY, daß die Elektrokapillarkurve eines Amalgams, daß 40 vH einer Legierung von Bi, Pb und Sn enthielt, einen um 0,17 Volt.

verschobenen  $\varphi_{\max}$ -Wert hat, und auch ROTHMUNDS Messungen zeigen beträchtliche Abweichungen im Falle des *Tl*-Amalgams, die ROTHMUND allerdings durch sekundäre Störungen zu erklären versucht. Frl. GORODETZKAYA hat auf meine Veranlassung die Elektrokapillarkurven von verschiedenen konzentrierten Amalgamen in verschiedenen Lösungen durch gemessen (66); Abb. 14 stellt die Resultate dar, die mit *Tl*-Amalgamen in norm.  $Na_2SO_4$ -Lösungen erhalten wurden. Wie ersichtlich, liegt das Maximum für ein 33proz. Amalgam bei 0,93, ist also um 0,45 gegen den Wert für reines *Hg* verschoben, von einem Zusammenfallen der Kurven kann keine Rede sein. Die kapillarelektischen Erscheinungen an Amalgamen können mit Hilfe der Gleichung von GIBBS genau so wie die Erscheinungen an reinem *Hg* behandelt werden. In unserem Falle haben wir

$$d\sigma = -\Gamma_{Tl}d\mu_{Tl} - \Gamma_{Tl'}d\mu_{Tl'} - \Gamma_{Hg}d\mu_{Hg} - \Gamma_{Hg_2}d\mu_{Hg_2} \\ - \Gamma_{H_2O}d\mu_{H_2O} - \Sigma \Gamma_i d\mu_i$$

und da weiterhin

$$\frac{1}{2}(d\mu_{Hg_2} - 2d\mu_{Hg}) = (d\mu_{Tl'} - d\mu_{Tl}) = -F d\varphi$$

ist, so bekommen wir

$$d\sigma = -(\Gamma_{Tl} + \Gamma_{Tl'})d\mu_{Tl} - (\Gamma_{Hg} + 2\Gamma_{Hg_2})d\mu_{Hg} + (\Gamma_{Hg_2} + \Gamma_{Tl'})F d\varphi \\ - \Gamma_{H_2O}d\mu_{H_2O} - \Sigma \Gamma_i d\mu_i.$$

Nun ist  $(2\Gamma_{Hg_2} + \Gamma_{Tl'})F$  gleich  $E$ , wo die Größe  $E$  die frühere Bedeutung hat<sup>1</sup>; den Koeffizienten vor  $d\mu_{Hg}$  können wir durch geeignete Wahl der Grenzfläche auf Null bringen und in der Annahme, daß die Lösungen noch als verdünnt betrachtet werden können, ist auch  $d\mu_{H_2O}$  gleich Null zu setzen. Führen wir jetzt statt  $\Gamma_{Tl} + \Gamma_{Tl'}$  noch die Größe  $\Gamma_{Tl}$  ein, so haben wir schließlich

$$d\sigma = -\Gamma_{Tl}d\mu_{Tl} + E d\varphi - \Sigma \Gamma_i d\mu_i \quad (20)$$

in vollkommener Analogie zur Gl. (5).

Polarisieren wir also ein Amalgam konstanter Zusammensetzung, so gilt wie für ein reines Metall Gl. (6), ändern wir aber die Zusammensetzung des Amalgams bei konstantem Potential, so gilt wie für einen Bestandteil der wässrigen Phase

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_{Tl}}\right)_\varphi = -\Gamma_{Tl}.$$

Dabei ist zu beachten, daß die Größe  $\Gamma'_{Tl}$  nur die Oberflächendichten enthält, die von einem eigentlichen Adsorptionsvorgange herrühren; denn die Größen  $\Gamma_{Tl}$  und  $\Gamma_{Tl'}$ , die dem Vorgange der Aufladung der Metallphase durch *Tl*-Ionen entsprechen, heben sich bei der Summierung gerade auf.

<sup>1</sup> Voraussetzung ist dabei, daß die Konzentration der *Tl'*-Ionen klein im Vergleiche mit den Konzentrationen anderer Ionen ist; über einen Fall, wo diese Annahme nicht zutrifft, vgl. (16).



Aus Gl. (20) folgt, analog Gl. (17):

$$\left(\frac{\partial I'_{Tl}}{\partial \varphi}\right)_{\mu} = - \left(\frac{\partial E}{\partial I'_{Tl}}\right)_{\varphi} \left(\frac{\partial I'_{Tl}}{\partial \mu}\right)_{\varphi}. \quad (21)$$

Aus der Tatsache, daß  $\varphi_{\max}$  bei steigendem  $Tl$ -Gehalt größer wird, folgt, daß  $\left(\frac{\partial E}{\partial I'_{Tl}}\right)_{\varphi} > 0$  ist, es muß also  $\left(\frac{\partial I'_{Tl}}{\partial \mu}\right)_{\varphi} < 0$  sein, d. h. der  $Tl$ -Gehalt der Oberflächenschicht muß bei steigendem  $\varphi$  fallen; hiermit steht in Übereinstimmung, daß die positive Adsorption des  $Tl$  (Erniedrigung der Oberflächenspannung) bei genügender kathodischer Polarisation in eine negative Adsorption (Erhöhung der Oberflächenspannung) übergeht; je nach dem  $\varphi$ -Werte besteht die Oberflächenschicht des Amalgams vorwiegend aus  $Tl$  oder vorwiegend aus  $Hg$ . Die Untersuchung der Amalgame in Lösungen verschiedener Zusammensetzung ergab, daß die Verschiebung des Maximums immer bestehen bleibt und sich den Potentialsprüngen, die durch Adsorptionsvorgänge in der Lösung hervorgerufen werden, superponiert. Wir müssen daher wohl annehmen, daß diese Verschiebung durch einen Potentialsprung bedingt ist, der innerhalb der Metallphase liegt; die kapillarelektrischen Messungen erlauben uns also in diesem Falle, aus den elektrochemischen Potentialen einen Summanden herauszuschälen, der den Kontaktpotentialen, die zwischen Metallen im Vakuum bestehen, vollkommen analog ist.

#### Elektrokapillarkurven anderer Metalle.

In der Literatur (56) sind einige Angaben über die Elektrokapillarkurven von geschmolzenem  $Pb$ ,  $Sn$  und einiger leichtflüssiger Legierungen vorhanden, wegen der Verschiedenheit der Vergleichselektroden können die entsprechenden  $\varphi_{\max}$ -Werte leider mit dem  $Hg$ -Werte nicht verglichen werden. FRUMKIN und FrI. GORODETZKAYA (66) haben die Elektrokapillarkurve von flüssigem Gallium, welches bei  $29,7^{\circ}$  schmilzt, in einer Reihe von Lösungen aufgenommen. In sauren Lösungen liegt  $\varphi_{\max}$  bei etwa 0,9 Volt, in einer alkalischen bei 1,4 Volt, die entsprechenden  $\sigma$ -Werte sind 590 und 520 absoluten Einheiten gleich. Das  $OH'$ -Ion zeigt also in diesem Falle eine sehr große Aktivität, was mit der Bildung von Oxydhäutchen im engen Zusammenhange steht. Letztere bedecken bei anodischer Polarisation die Oberfläche des  $Ga$  und rufen eine enorme Erniedrigung der Oberflächenspannung hervor.

MÖLLER hat versucht, aus der Größe des Randwinkels zwischen Metall und der an eine Wasserstoffblase grenzenden Lösung Schlüsse über die Abhängigkeit der Grenzflächenspannung Metall/Lösung von der Potentialdifferenz zu ziehen (57). Er fand dabei für verschiedene Metalle ( $Hg$ ,  $Ag$ ,  $Ni$ ,  $Cu$ ) ein Maximum der Grenzflächenspannung Metall/Lösung bei demselben  $\varphi$ -Werte, welcher auf eine Normalkalomelektrode umgerechnet gleich 0,72 war. Dieser  $\varphi_{\max}$ -Wert ist von dem für  $Hg$  un-

mittelbar bestimmten merklich verschieden, was die Deutung der MÖLLERSchen Resultate erschwert; es ist auch nicht ganz klar, wie man diese Resultate mit denen der Messungen von CARVER und HOVORKA (58) vereinbaren soll, da letztere an der Grenze Metall/Lösung überhaupt keinen endlichen Randwinkel feststellen konnten.

Eine Methode, die prinzipiell einwandfreie Resultate über die Lage des Maximums der Elektrokapillarkurve der festen Metalle geben muß, ist die Beobachtung der mit der Ausbildung der Doppelschicht verbundenen Adsorptionsercheinungen. Genau so, wie man aus den Konzentrationsänderungen, die eine Tropfelektrode in einer Lösung mit einem bestimmten  $Hg_2^{2+}$ -Ionengehalte hervorruft, die Ladung der Hg-Oberfläche berechnen kann, kann man auch aus den Konzentrationsänderungen, die auftreten, wenn eine Lösung mit einem dispersen festen Körper in Berührung kommt, Schlüsse über die Ladung des festen Körpers machen. Die ersten Versuche in dieser Richtung stammen von BILLITZER (59), der für kolloidales Platin zu einem bei etwa  $-0,12$  liegenden Nullpunkte der Ladung kommt. Zuverlässige Resultate sind nach dieser Methode bis jetzt wohl nur mit platinierter aktiver Kohle erhalten worden (60). Eine Kohle dieser Art verhält sich wie eine Sauerstoff- oder Wasserstoffelektrode, und zwar adsorbiert sauerstoffbeladene Kohle Säuren, was einer positiven Aufladung entspricht, während wasserstoffbeladene Kohle unter Alkaliadsorption sich negativ aufladet. Die Bestimmung der Größe dieser Effekte in ihrer Abhängigkeit vom  $p_h$  der Lösung muß eine genaue Aufklärung über das dem Nullpunkte der Ladung entsprechende Potential der Kohle, also über die Größe  $\varphi_{max}$ , mit sich bringen; wenn auch diese Bestimmungen noch nicht so weit fortgeschritten sind, so läßt sich schon jetzt aus dem vorhandenen Beobachtungsmaterial der Schluß ziehen, daß  $\varphi_{max}$  für Kohle nahe an  $0,3$  Volt liegen muß; dieser Wert ist also wiederum im Vergleiche mit dem Hg-Werte verschoben, und zwar ist die Verschiebung der im Falle des Galliums und der Tl-Amalgame beobachteten entgegengesetzt gerichtet. Auch die Untersuchung der Abhängigkeit der Adsorbierbarkeit eines kapillaraktiven Nichteletrolyten vor der Potentialdifferenz zwischen der Lösung und dem adsorbierenden Körper ist geeignet, uns Angaben über die Lage des Nullpunktes der Ladung zu geben. Die Methode hat aber bis jetzt nur auf AgJ Anwendung gefunden (61).

#### Die Lage des „absoluten Nullpunktes“ des Potentials.

Zum Schlusse müssen wir noch einige Bemerkungen über die Beziehungen zwischen der Theorie der kapillarelektischen Erscheinungen und der Frage von der Lage des „absoluten Nullpunktes“ des Potentials machen. Der durch Versuche mit Tropfelektroden, Nulllösungen und durch kapillarelektische Messungen begründete „Nullpunkt von HELMHOLTZ-OSTWALD-NERNST“ wird gewöhnlich dem bei einem  $\varphi$ -Werte gleich

—0,12 bis —0,19 liegendem Nullpunkte von BILLITZER (62) gegenübergestellt, und die Auseinandersetzungen über die Vorzüge des einen oder des anderen Nullpunktes bilden bis heute den Inhalt eines großen Teiles der Literatur auf diesem Gebiete. Demgegenüber muß hervorgehoben werden, daß *keiner* von diesen Nullpunkten ein Nullpunkt einer Potentialdifferenz ist. Die Bedingungen  $E = 0$  oder  $\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi} = 0$ , die den Kern aller kapillarelektischer Methoden bilden, definieren zunächst den Nullpunkt einer Oberflächendichte, aus dem unter gewissen Voraussetzungen Schlüsse auf den Nullpunkt der mit dem Vorgange des Ionenaustausches zusammenhängenden Ladungsdichte der Metalloberfläche gemacht werden können. Die Existenz von Potentialsprüngen, die ohne Ionenaustausch etwa durch Adsorption von gelösten Substanzen entstehen oder durch den Bau der Grenzflächenschicht Metall/Lösung selbst bedingt sind, bringt es mit sich, daß aus dem Nullpunkte der Ladung in keinem Falle auf den Nullpunkt der totalen Potentialdifferenz gefolgert werden kann. Dementsprechend hat die durch die Bedingung  $E = 0$  definierte „elektrolytische Lösungstension“ nicht die Bedeutung einer Löslichkeit, also einer Größe, die (Gültigkeit der Gesetze der verdünnten Lösungen vorausgesetzt) von der Zusammensetzung der Lösung unabhängig ist, sondern wird vielmehr im hohen Maße von der Zusammensetzung der Oberflächenschicht abhängen.

Aber auch der BILLITZERSche Nullpunkt kann keinesfalls als ein Nullpunkt der Potentialdifferenz betrachtet werden. Dieser Nullpunkt wurde nämlich begründet:

a) Durch Adsorptionsmessungen an kolloiden Metallen. Nach dem, was darüber oben gesagt wurde, definieren diese Messungen genau so wie die kapillarelektischen einen Nullpunkt der Ladung; es ist allerdings möglich, daß gerade im Falle des kolloiden Platins Komplikationen auftreten, die von BILLITZER unberücksichtigt geblieben sind.

b) Durch gewisse Versuche mit Tropfelektroden, Bestimmungen der Größe  $E$  an  $Hg$ -Oberflächen und schließlich auch durch unmittelbare Messungen der Elektrokapillarkurve (6). Über letztere wurde das nötige schon im experimentellen Teile berichtet. BILLITZERS Versuche mit tropfendem  $Hg$  haben bis jetzt keine genügende Deutung erhalten, nachdem aber die unmittelbaren quantitativen Bestimmungen der Größe  $E$  eine vollständige Übereinstimmung mit den berechneten Werten ergeben haben, kann man keinen Zweifel darüber hegen, daß die Erklärung der erwähnten Beobachtungsergebnisse in einer mangelhaften Versuchsanordnung zu suchen ist.

c) Durch eine Reihe von elektrokinetischen Messungen an Metallteilchen und Metallelektroden (Kataphorese, Ströme durch fallende Teilchen); auch die neueste Schabmethode von K. BENNEWITZ (63) gehört wohl zu dieser Gruppe. Diese Methoden bilden den wesentlichsten Stütz-

punkt des BILLITZERSchen Nullpunktes. Nun haben die Untersuchungen von FREUNDLICH und seiner Mitarbeiter (32) überzeugend nachgewiesen, daß der durch die elektrokinetischen Methoden definierte Potentialsprung ( $\zeta$ -Potential) nur einen kleinen und variablen Bruchteil des Totalpotentialsprunges darstellt, nämlich den, der tief in die Lösung hineinragt. Die Bestimmung der  $\zeta$ -Potentiale kann uns also wohl über den Feinbau des Totalpotentialsprunges unterrichten, nicht aber als eine Methode zur Ermittlung der Lage des Nullpunktes dieses Potentialsprunges herangezogen werden. Im Falle von metallisch leitenden Oberflächen treten übrigens noch besondere Schwierigkeiten hervor, die bis jetzt noch gar nicht berücksichtigt worden sind (64).

In der letzten Zeit sind auch Versuche gemacht worden, die Bestimmung der absoluten Lösungsgeschwindigkeit, d. h. der maximalen Zahl der Metallatome, die in der Zeiteinheit pro Quadratcentimeter Oberfläche in die Lösung treten, zur Berechnung der Größe der Lösungstension (und also auch zur Ermittlung der Lage des Nullpunktes) heranzuziehen (63, 65). Diese Methode setzt die Gültigkeit der Formel von KNUDSEN-BENNEWITZ voraus, was auf die Annahme von der Unabhängigkeit der Zahl der in die Lösung gehender Ionen von der positiven Ladung der Oberfläche hinauskommt. Eine konsequente Durchführung dieser Annahme würde uns zu dem Schlusse führen, daß die maximale Lösungsgeschwindigkeit eines Metalls der maximalen Geschwindigkeit der Emission positiver Metallionen im Vakuum gleich sein sollte (vgl. auch [66]).

Zweifellos wird die systematische Anwendung jeder Methode, deren physikalische Bedeutung genügend klar ist, auf das Studium der Erscheinungen an der Grenzfläche Metall/Lösung unsere Kenntnisse über die Struktur der Materie außerordentlich bereichern können; es ist aber nicht einzusehen, weshalb dieses Studium auf eine Suche nach einem absoluten Nullpunkte des Potentials zugespitzt werden soll.

#### Literaturverzeichnis.

1. GOUY, G.: Ann. chim. et phys. (7), 29, 145 (1903).
2. SMITH, S. W. J.: Phil. Trans. roy Soc. 193, 47 (1900); Z. physik. Chem. 32, 433 (1900).
3. FRUMKIN, A.: Kapillarelektische Erscheinungen und Elektrodenpotentiale. Odessa 1919. (Russ.)
4. LIEBREICH, E.: Z. Elektrochem. 32, 162 (1926).
5. WIEDEBURG: Wied. Ann. 59, 742 (1896).
6. BENNEWITZ, K. und DELIJANNIS, A.: Z. physik. Chem. 125, 144 (1927).
7. GOUY, G.: Ann. phys. (9), 6, 5 (1916).
8. KUÇERA, G.: Drud. Ann. 11, 529, 698 (1903).
9. GIBBS, J. W.: Equilibrium of heterogenous substances. Scient. Papers I, 219—371. N. Y. 1906.
10. SCHOFIELD, R. K.: Phil. Mag. 50, 641 (1926).
11. FRUMKIN, A.: Z. physik. Chem. 103, 55 (1922).
12. PALMAER, W.: Z. physik. Chem. 25, 265 (1898); 28, 257 (1899); 59, 129 (1907); 36, 664 (1901).

13. SMITH, S. W. J. and Moss: *Phil. Mag.* (6), 15, 478 (1908).
14. PASCHEN, F.: *Wied. Ann.* 41, 42, 177 (1890); 43, 568 (1891).
15. KRUMREICH, H.: *Z. Elektrochem.* 19, 622 (1913).
16. FRUMKIN, A.: *Phil. Mag.* 40, 363 (1920).
17. NERNST, W.: Über Berührungselektrizität. *Beil. Wied. Ann.* 58 (1896); *Z. Elektrochem.* 4, 29 (1897).
18. WARBURG, E.: *Wied. Ann.* 38, 321 (1899); 41, 1 (1890).
19. MEYER, G.: *Wied. Ann.* 45, 508 (1892); 53, 845 (1894); 56, 680 (1895); 67, 733 (1899); *Z. physik. Chem.* 70, 315 (1910); *Physik. Z.* 12, 975 (1911).
20. KRÜGER, F.: *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl.* 33 (1904). — und KRUMREICH, H.: *Z. Elektrochem.* 19, 617 (1913).
21. GOUY, G.: *Ann. phys.* (9), 7, 129 (1917); *J. physique* (3), 10, 245 (1901).
22. CHAPMAN, D. L.: *Phil. Mag.* 25, 475 (1913).
23. HERZFELD, K. F.: *Physik. Z.* 21, 28, 61 (1920).
24. STERN, O.: *Z. Elektrochem.* 30, 508 (1924).
25. RICE, O. K.: *J. physic. Chem.* 30, 1501 (1926).
26. FRUMKIN, A.: *Phil. Mag.* 40, 375 (1920).
27. — *Z. physik. Chem.* 103, 43 (1922).
28. ROTHMUND, V.: *Z. physik. Chem.* 15, 1 (1894).
29. GOUY, G.: *Ann. chim. et phys.* (7), 29, 159 (1903).
30. WAGNER, C.: *Physik. Z.* 25, 474 (1924).
31. FRUMKIN, A.: *Z. physik. Chem.* 109, 34 (1924).
32. FREUNDLICH, H. und RONA, P.: *Sitzgsber. preuß. Akad. Wiss., Physik.-math. Kl.* 20, 397 (1920). — FREUNDLICH, H. und ETTISCH, G.: *Z. physik. Chem.* 116, 401 (1925). — FREUNDLICH, H.: *Fortschritte der Kolloidchemie.* Dresden 1926.
33. PATRICK, W. A. and BACHMAN, P. W.: *J. physic. Chem.* 30, 134 (1926).
34. BUTLER, J. A. V.: *Proc. roy. Soc. Lond. (A)* 111, 594 (1927).
35. GOUY, G.: *Ann. chim. et phys.* (8), 8, 291 (1906).
36. — *Ebenda* (8), 9, 75 (1906).
37. KENRICK, F. B.: *Z. physik. Chem.* 19, 625 (1896).
38. GUYOT, J.: *Ann. de phys.* (10), 2, 501 (1924).
39. FRUMKIN, A.: *Z. physik. Chem.* 111, 190 (1924); 116, 485 (1925). — FRUMKIN, A., DONDE, A. und KULVARSKAYA, R.: *Ebenda* 123, 321 (1926). — FRUMKIN, A. und DONDE, A.: *Ebenda* 123, 339 (1926).
40. HARKINS, W. and EWING, W.: *J. amer. chem. Soc.* 42, 2539 (1920).
41. TRAUBE, J.: *Liebigs Ann.* 265, 27 (1891); *Verh. dtsh. physik. Ges.* 10, 889 (1908).
42. DRUCKER, C.: *Z. physik. Chem.* 52, 649 (1905).
43. SZYSKOWSKI, B.: *Z. physik. Chem.* 64, 385 (1908).
44. FRUMKIN, A., DONDE, A. und KULVARSKAYA, R.: *Unveröffentlichte Messungen.*
45. ANTONOW, G.: *J. chim. et phys.* 5, 372 (1907).
46. RICE, O. K.: *J. physic. Chem.* 32, 583 (1928).
47. SCHNELL, A.: *Z. physik. Chem.* 127, 122 (1927).
48. KING, H. H. and WAMPLER, R. W.: *J. amer. chem. Soc.* 44, 1894 (1922).
49. HARKINS, W. and GRAFTON, E.: *J. amer. chem. Soc.* 47, 1329 (1925). — HARKINS, DAVIES and CLARK: *Ebenda* 39, 541 (1917).
50. FRUMKIN, A., REICHSTEIN, S. und KULVARSKAYA, R.: *Kolloid-Z.* 40, 9 (1926).
51. REHBINDER, P.: *Z. physik. Chem.* 111, 447 (1924).
52. FREUNDLICH, H.: *Kapillarchemie.* 3. Aufl. 1923, 268; vgl. auch KOLTHOFF, J.: *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 46, 549 (1927).

53. FRUMKIN, A.: *Z. Physik* **35**, 792 (1926).
54. FREUNDLICH, H. und SLOTTMANN, G. V.: *Z. physik. Chem.* **129**, 305 (1927).
55. CHRISTIANSEN: *Drud. Ann.* **16**, 382 (1905).
56. LUGGIN, H.: *Z. physik. Chem.* **16**, 677 (1895). — HEVESY, G. und LORENZ, R.: *Ebenda* **74**, 443 (1910). — VINING, A.: *Ann. chim. et phys.* (8), **9**, 272 (1906).
57. MÖLLER, G.: *Ann. Physik* (4), **27**, 665 (1908); *Z. physik. Chem.* **65**, 226 (1908).
58. CARVER, E. K. and HOVORKA, F.: *J. amer. chem. Soc.* **47**, 1325 (1925).
59. BILLITZER, J.: *Z. physik. Chem.* **45**, 327 (1903).
60. FRUMKIN, A. und DONDE, A.: *Ber. dtsch. chem. Ges.* **60**, 1816 (1927). — FRUMKIN, A., BRUNS, B. und BURSTEIN, R.: *Erscheint demnächst.*
61. FRUMKIN, A. und OBRUTSCHEWA, A.: *Biochem. Z.* **182**, 220 (1927).
62. BILLITZER, J.: *Z. Elektrochem.* **8**, 638 (1902); **14**, 624 (1908); **15**, 439 (1909); *Z. physik. Chem.* **48**, 513 (1904). Vgl. auch GARRISON, A.: *J. amer. chem. Soc.* **45**, 37 (1923), dagegen COEHN, A. und SCHAFMEISTER, O.: *Z. physik. Chem.* **125**, 401 (1927).
63. BENNEWITZ, K. und SCHULZ, J.: *Z. physik. Chem.* **124**, 115 (1926).
64. SMOLUCHOWSKI, M.: In: GRAETZ, *Handb. d. Elektrizität* **2**, 366—428 (1914).
65. NERNST, W.: *Theoretische Chemie.* 11. Aufl. S. 884.
66. FRUMKIN, A. und GORODETZKAYA, A.: *Z. physik. Chem.* (1928).
67. CANTOR, M.: *Wied. Ann.* **47** (1892).

# Theoretische und experimentelle Fortschritte auf dem Gebiete der heterogenen Gasreaktionen.

Von GEORG-MARIA SCHWAB, München.

Mit 5 Abbildungen.

Inhaltsverzeichnis.		Seite
Einleitung . . . . .		276
Die Gasadsorption . . . . .		278
Die Adsorptionsisotherme . . . . .		280
Die Adsorptionswärme. . . . .		287
Gaslösung . . . . .		291
Die Kinetik heterogener Gasreaktionen . . . . .		291
I. Reaktionen mit einem Ausgangsgas. . . . .		293
II. Reaktionen mit zwei Ausgangsgasen . . . . .		297
III. Adsorption an qualitativ verschiedenen Bezirken . . . . .		298
Die Aktivierung . . . . .		300
Aktivierungshypothesen . . . . .		301
Die Aktivierungswärme. . . . .		307
Selektive Katalyse . . . . .		312
Folgereaktionen . . . . .		313
Nebenreaktionen. . . . .		315
Vergiftung . . . . .		317
Verstärkung . . . . .		322
Die Aktivität des Katalysators. . . . .		326
Hydrierung und Dehydrierung. . . . .		332
Literaturverzeichnis . . . . .		336

Grundsätzliche Erkenntnisse über den molekularen Mechanismus der chemischen Umsetzung sucht und findet man im allgemeinen durch Untersuchung homogen gasförmiger Systeme, weil man hier am wenigsten durch unbekannte Zusammenhänge der Zustandsgrößen beschwert ist. Die in dieser Richtung arbeitende Forschung sah sich aber bald aus noch zu erörternden Gründen auf ein Gebiet gedrängt, wo diese Erleichterung nicht mehr besteht, das der heterogenen Gasreaktionen. Es liegt dies einmal daran, daß die einwandfrei homogenen Reaktionen nur selten und schwer zu verwirklichen sind. Im Reaktionsgefäß mit seinen Wänden herrschen eben nicht die idealen Verhältnisse des Gasnebels, und so ist manche homogene Reaktion nur unter Kenntnis der sie begleitenden

Wandreaktion zu untersuchen. Beispiele hierfür sind sehr zahlreich. Zweitens — und das hängt damit zusammen — liefert das Gebiet der heterogenen Reaktionen eine ungleich reichere Fülle von studierbaren Einzelfällen, indem fast jede thermodynamisch freiwillig verlaufende Reaktion an geeigneten Grenzflächen zum Ablauf zu bringen ist. Darauf beruht auch die augenblicklich ganz überragend gewordene technische Bedeutung der heterogenen Gasreaktionen, ihrerseits ein Anreiz für die Forschung, sich mit diesem Gebiet zu befassen.

Der vorliegende Bericht beabsichtigt nicht, eine ganz geschlossene Darstellung dieses Gebietes zu geben. Vielmehr sollen im wesentlichen die Fortschritte der Jahre von etwa 1924 bis Anfang 1928 dargestellt werden. Vieles, was seiner Entstehung nach älter ist, aber erst inzwischen zu Bedeutung oder zu lehrbarer Gewißheit gelangt ist, wird allerdings dabei mit aufgenommen, schon um die herrschenden Gedankengänge geschlossen beisammen zu haben.

Eine Einschränkung ist dabei nötig gewesen, um den Rahmen nicht zu sehr zu erweitern. Wir wollen im folgenden unter „heterogenen Gasreaktionen“ nur solche Reaktionen verstehen, in denen Gase verschwinden und Gase entstehen, während die andere (meist feste) Phase des heterogenen Systems chemisch unverändert bleibt, wenigstens im Bruttoeffekt. Das ist also etwa die gleiche Einschränkung, wie sie z. B. ARMSTRONG (1) für den Begriff der Katalyse aufstellt. Die mannigfachen Reaktionen unter chemischer Veränderung beider Phasen sollen nur insoweit berücksichtigt werden, als sie in einem wesentlichen Zusammenhang mit dem beschränkteren Gebiet stehen. Bilden sie doch ein ganz großes Gebiet für sich; es sei an die Arbeiten der TAMMANNschen Schule über Anlauferscheinungen, an die zumal in der GENERAL ELECTRIC COMPANY untersuchten Reaktionen von Glühdrähten mit umgebenden Gasen, an die Autoxydation des Phosphors, die Dissoziationsgeschwindigkeiten von Karbonaten usw. erinnert. Alles dies soll nicht als Selbstzweck behandelt werden.

Das verbleibende Gebiet der eigentlichen Gasreaktionen an Grenzflächen ist immer noch umfangreich genug. Eine etwa irgendwie vollständige Berücksichtigung der Literatur der Berichtsperiode, wie man sie einigermaßen in den zusammenfassenden Berichten des COMMITTEE ON CONTACT CATALYSIS (2, 3) findet, soll hier nicht gegeben werden, dem Zweck der vorliegenden Sammlung entsprechend, wenn auch die Literatur sehr weitgehend benutzt worden ist. Ausgeschlossen blieb grundsätzlich die Patentliteratur. Erstens bildet sie von der umfangreichen Arbeit der Industrielaboratorien doch nur einen ganz unbedeutenden Ausschnitt, zweitens soll das Hauptgewicht auf den Fortschritt der rein wissenschaftlichen Forschung gelegt werden. Was die Zusammensetzung der vorliegenden Literatur angeht, so zeigt sich die auffallende Tatsache, daß, zum mindesten quantitativ, die Arbeit des englisch sprechenden



Auslandes auf diesem Gebiet den Löwenanteil ausmacht, so daß es schon darum vielleicht nicht unwillkommen ist, in Deutschland darüber zu berichten.

Man nimmt, wie bereits ausgeführt, bei der Untersuchung der heterogenen Reaktionen außer der Problematik des eigentlichen chemischen Vorganges noch eine mehr oder minder große Unsicherheit der physikalischen Faktoren am Orte solcher topochemisch an die Phasengrenze gebundenen Reaktionen in Kauf. Während daher bei der homogenen Kinetik die Untersuchung des Zeitgesetzes meist schon alle Aufschlüsse liefert, die das Experiment liefern kann, genügen der heterogenen Kinetik gewöhnlich rein kinetische Untersuchungen nicht zur Klärung, da die physikalischen Verhältnisse an der Phasengrenze meist selbst noch nicht in der chemisch wünschenswerten Genauigkeit bekannt sind und einer gesonderten Untersuchung bedürfen. Diese Erweiterung der Untersuchungsmethoden hat besonders TAYLOR (4) gefordert.

### Die Gasadsorption.

Zu den genannten physikalischen Verhältnissen gehört vor allem die Frage nach dem Zustand der Gasmolekeln in bzw. in der Nähe der Phasengrenze, die sich ausdrückt in der Frage nach den Gesetzen der Gasadsorption in der Grenzschicht. Es kann hier nicht versucht werden, eine ausführliche Darstellung der hierher gehörigen Ansichten und Ergebnisse zu geben; es sei nur auf ausführliche Darstellungen verwiesen, wie die von HÜCKEL (5), von CASSEL (6), von JAQUET (7). Uns möge es genügen, einige Gesichtspunkte hervorzuheben, die für die chemische Besonderheit des adsorbierten Zustandes charakteristisch sind und die sich in den Gesetzen der katalytischen Reaktionen auswirken.

Zunächst sind mindestens zwei Arten von Adsorption zu unterscheiden (8, 9). Die eine, die uns besonders zu beschäftigen hat, kommt durch direkte Kraftwirkung der festen Oberfläche auf die adsorbierten Molekeln zustande, ist daher im allgemeinen auf *einmolekulare* Schichten beschränkt und höchst spezifisch (siehe z. B. ALEXEJEWSKY [254]). Die andere Art der Adsorption, für die sich der deutliche Name *Kapillarkondensation* einbürgert, besteht in einer Verflüssigung des Adsorbats in feinen Poren des Adsorbens (z. B. MAGNUS [10]). Die gewöhnliche Gasadsorption an Kohle gehört unter diese letztere Kategorie, eine Glättung der Oberfläche durch hohes Erhitzen oder chemische Behandlung ( $N_2O$ ) läßt sie aber verschwinden (MC BAIN [9]). Wahrscheinlich ist die Kapillarkondensation chemisch völlig unwirksam, indem sie, wie jede Kondensation, im wesentlichen nur die schwachen VAN DER WAALSSchen Kräfte zwischen den Molekeln des Adsorbats in Anspruch nimmt. Die Annahme solcher Kondensationsschichten oder polymolekularen Schichten hat zwar seinerzeit zu einer sehr leistungsfähigen Theorie der heterogenen Reaktionsgeschwindigkeiten geführt, der BODENSTEIN-FINKSchen,

aber alles, was diese leistet, leistet die Theorie der einmolekularen Schichten für die Kinetik ebenfalls (MC BAIN [9], SCHWAB [11]), so daß kein Grund vorliegt, den Sitz der Gesetze anderswo zu suchen, als in der direkt der festen Phase anliegenden Schicht des Adsorbats, die sich in ihren Eigenschaften weitgehend von etwa vorhandenem Kapillarkondensat unterscheidet.

In vielen Fällen ist wegen dieser Verschiedenheit auch eine ganz sinnfällige Unterscheidung beider Effekte möglich. Wenn für die echte (einmolekulare) Adsorption bereits Sättigung erreicht ist, d. h. bei Drucksteigerung die Adsorption nicht weiter steigt, erfolgt bei einem bestimmten Druck mehr oder weniger plötzlich ein neuer Anstieg, der das Einsetzen der Kapillarkondensation anzeigt<sup>1</sup> (Abb. 1). Von da an gilt eine ihrer Form nach der FREUNDLICH-Isotherme entsprechende Kurve, deren Krümmung (Abweichung vom Verteilungssatz) nach MAGNUS (10) durch Stellen verschiedenen Adsorptionspotentials, nämlich Poren von Durchmessern weniger Å zu deuten ist. Der Druck, bei dem der Anstieg erfolgt, steht in naher Beziehung zum Dampfdruck des flüssigen Gases, an Kupferoxyd und Mangandioxyd ist er halb so groß (BRAY und DRAPER [12]), an Quarzglas ihm gleich (LENHER [13], siehe auch ROWE [14] und HOOVER und RIDEAL [15]). Der-

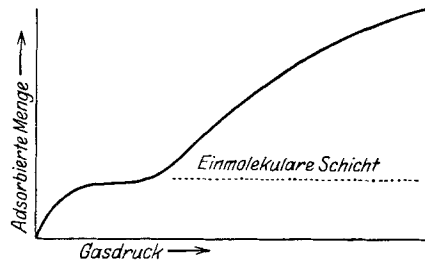


Abb. 1.

Adsorption und Kapillarkondensation.

selbe Effekt macht sich auch als ein Knick in der Isostere ( $p$ - $T$ -Diagramm) in der Nähe des Dampfdruckes geltend (FRAZER, PATRICK und SMITH [16]), da Adsorption und Kapillarkondensation ganz verschiedene Temperaturkoeffizienten haben. Der der letzteren ist durch eine Wärmetönung von der Größenordnung der Verdampfungswärmen bestimmt.

Diese Form der Adsorption kommt also der gewöhnlichen Kondensation nahe (auf ihre thermodynamischen Schwierigkeiten weist IREDALE [19] hin), und zwar je nach der Porengröße und Attraktionskraft des

<sup>1</sup> Auch die von POLANYI und WELKE (17) gemessenen Adsorptionen an Kohle zeigen einen derartigen erneuten Anstieg. Er liegt dort, wo die Adsorptionswärme einen Anstieg wegen des Auftretens intermolekularer Kräfte im Adsorbat aufweist. Wir möchten in diesem (je nach Gestalt der Oberfläche mehr oder weniger scharfen) Punkt den Übergang vom zweidimensionalen Gas zur zwei- und alsbald dreidimensionalen Flüssigkeit GOLDMANN'S und POLANYI'S (18) sehen. Ob deren Zustandekommen Kapillar- oder einfach Kondensation genannt werden muß, bleibe als in unserm Zusammenhang belanglos unberührt. Wir benutzen „Kapillarkondensation“ mehr als praktischen Ausdruck zur Bezeichnung der Bildung von Flüssigkeitshäuten an rauhen Oberflächen, im Gegensatz zum zweidimensionalen Gas.

Adsorbens auch außerhalb des Sättigungsgebietes der freien Flüssigkeit. In den meisten Fällen katalytischer Reaktionen, wo Gase sehr weit oberhalb ihrer kritischen Temperatur auftreten, ist jedoch überhaupt nur noch mit der echten Adsorption in *einmolekularer* Schicht zu rechnen.

Mit dieser haben wir uns jetzt genauer zu befassen. Zur Stützung ihrer Annahme liegt sehr viel direktes und indirektes Material vor, zum größten Teil schon aus Zeiten vor der Berichtsperiode, von LANGMUIR und anderen oft und sorgfältig gesammelt und gesichtet. Es sei verwiesen auf TAYLOR und RIDEALS Buch (20), S. 60 ff. und HINSHELWOOD (21), S. 130 f., sowie GARNER (22) und RIDEAL (23). Es handelt sich um ein direktes Festhalten der Gasmolekeln an der festen Oberfläche durch Kräfte, die im Vergleich mit den VAN DER WAALSSchen Kräften oft sogar Effekte erster Ordnung im Sinne LONDONS (24), d. h. echte chemische Kräfte spezifischer Natur darstellen. Welche der verschiedenen Bindungsarten dabei in Frage kommt, läßt sich nicht allgemein entscheiden und hängt von der Natur des Adsorbens und des Adsorbats ab. Es ist auch nicht mit der einfachen Einteilung in „polare“ und „unpolare“ Adsorption abgetan. HUGGINS und FIELD 2<sup>nd</sup> (25) geben eine erschöpfendere Systematik. Als Strukturen, die aufeinander und teilweise auf ihresgleichen Kräfte ausüben können, die in Adsorption resultieren, werden genannt: a) ungepaarte Elektronen (in Kohle und Metallen angenommen), b) positive Ionen, c) negative Ionen, d) locker gebundene Elektronenpaare, d. h. insbesondere Mehrfachbindungen.

### Die Adsorptionsisotherme.

Unabhängig von der von Fall zu Fall wechselnden Natur der Kraftwirkung ist der allgemeine Habitus dieser Art von Adsorption, die wir künftig als Adsorption schlechthin bezeichnen wollen. Sie strebt immer einer definierten Sättigungsgrenze bei steigendem Gasdruck zu, wenn nämlich einmolekulare Bedeckung der adsorbierenden Oberfläche (die nicht die gesamte zu sein braucht) erreicht ist. Dieser Sättigungswert ist, der annähernd gleichen Größe aller Gasmolekeln entsprechend, mehr oder weniger gleich für verschiedene Gase. Dafür liegt viel Material vor, aus neuerer Zeit z. B. von ROWE (14) und BENTON (26).

Dieses Verhalten kann, insbesondere hinsichtlich der Sättigungsgrenze, nicht durch eine Gleichung nach Art der FREUNDLICHschen dargestellt werden. Die Durchführung der entwickelten Vorstellung hat denn auch zu einer anderen Formulierung der *Adsorptionsisotherme* geführt. Sie wurde zuerst von REICHINSTEIN (27) abgeleitet aus seinem „Verdrängungsprinzip“, d. h. aus einer Kombination von einer Art Verteilungssatz mit der Aussage, daß die Summe der adsorbierten Mole konstant ist. Glücklicherweise ergeben Ableitungen der verschiedensten Art, kinetische, quantenstatistische und thermodynamische, wofern nur ein definierter *Flächenbedarf* der adsorbierten Molekeln eingeführt wird, stets

diese gleiche Formel, so daß an ihrer Gültigkeit wohl kein Zweifel sein kann, ganz abgesehen von ihrer Bewährung in der heterogenen Reaktionskinetik.

LANGMUIR ist es vorbehalten gewesen, diese Isotherme in all ihren Konsequenzen aus einfachen Vorstellungen heraus exakt zu begründen und in die chemische Kinetik einzuführen. Wir wollen, ein wenig über unseren zeitlichen Rahmen zurückgreifend, seine Ableitungen hier kurz wiedergeben, ihrer besonderen Einfachheit und Anschaulichkeit wegen.

Es sei ein Gas vom Drucke  $p$  im dynamischen Gleichgewicht mit der Oberfläche  $\tau$ , von der in diesem Zustand ein Bruchteil  $\sigma$  von adsorbierten Molekeln bedeckt ist. Es entsteht die Aufgabe, diesen Bruchteil als Funktion von  $p$  und nur  $p$  darzustellen, denn das ist der Inhalt der Adsorptionsisotherme. Im Gleichgewicht ist die Zahl der in der Zeiteinheit an der Oberfläche haften bleibenden Molekeln gleich der der in der Zeiteinheit sie verlassenden. Für das Haftenbleiben kommt, da mehrlagige Schichten ausgeschlossen sein sollen, nur die nackte Oberfläche  $\tau - \sigma$  in Frage. Die Zahl der sie treffenden Molekeln ist gegeben durch die HERTZ-KNUDSENSche Formel:

$$N_0 \cdot (\tau - \sigma) p \sqrt{\frac{\tau}{2\pi MRT}},$$

sie ist also bei konstanter Temperatur proportional  $p$ , sagen wir gleich  $c \cdot p (\tau - \sigma)$ . Ein bestimmter Bruchteil  $\alpha$  davon bleibt an der Oberfläche hängen, wo  $\alpha$ , der Akkomodationskoeffizient, meist wenig von  $\tau$  verschieden und wenig temperaturabhängig ist. Wir kommen so zu  $\alpha \cdot c \cdot p (\tau - \sigma)$ , oder

$$+ \frac{dx}{dt} = k_1 \cdot p (\tau - \sigma).$$

Die Zahl der in gleicher Zeit die bedeckte Oberfläche  $\sigma$  verlassenden Molekeln ist von der Energieverteilung der adsorbierten Molekeln abhängig und bei konstanter Temperatur einfach gegeben durch

$$- \frac{dx}{dt} = k_2 \cdot \sigma.$$

Gleichsetzung beider Geschwindigkeiten liefert dann unmittelbar als Gleichgewichtsbedingung:

$$\sigma = \frac{k_1 p}{k_2 + k_1 p},$$

bzw.:

$$p = \frac{k_2 \cdot \sigma}{k_1 - k_1 \cdot \sigma}.$$

Das ist die allgemeine Form der Adsorptionsisotherme für ein Einzelgas über den gesamten Bereich vom Druck 0 bis zur Sättigung. Die Steilheit des Anstieges, mit der der (universelle) Sättigungswert der adsorbierten Menge ( $\sigma = \tau$  für  $p = \infty$ ) erreicht wird, ist durch die Zahlenwerte der beiden Konstanten gegeben.  $k_1$  hängt dabei wesentlich nur

vom Molekulargewicht ab, während  $k_2$ , die Wahrscheinlichkeit des Verlassens der Oberfläche, die Stärke der Adsorptionsbindung enthält und eine exponentielle Temperaturfunktion der Form

$$k_2 = e^{-\frac{\lambda}{RT}}$$

ist (siehe z. B. ESTERMANN [28]).

Man kann beide Konstanten noch in eine einzige zusammenfassen:

$$\sigma = \frac{b p}{1 + b p},$$

wobei dann

$$b = k_1 \cdot e^{\frac{\lambda}{RT}} \text{ ist.}$$

Ein wichtiger, in der Reaktionskinetik häufiger *Spezialfall* ist noch der sehr geringer Adsorption, d. h.  $k_1 p \ll k_2$  oder  $b p \ll 1$ , so daß:

$$\sigma = b p$$

wird. Im Anfang läßt sich die Kurve also durch eine gerade Linie approximieren.

Der entgegengesetzte *Spezialfall* ist  $k_1 p \gg k_2$  oder  $b p \gg 1$ , so daß

$$\sigma = 1$$

wird, unabhängig von weiterer Drucksteigerung — Sättigung.

In ganz analoger Weise lassen sich die Fälle der Adsorption mehrerer Gase behandeln (siehe weiter unten).

Diese kinetische Ableitung kann nun natürlich ihrer Natur nach ebensowenig absolute Strenge beanspruchen, wie etwa die kinetische Herleitung des Massenwirkungsgesetzes (Reaktionsisotherme) gegenüber der thermodynamischen Herleitung. Es sei daher jetzt noch die *thermodynamische* Ableitung unserer Isotherme gegeben, wie sie von VOLMER (29) durchgeführt wurde. Eingeführt ist dabei wieder die Ansicht von einem bestimmten Flächenbedarf der adsorbierten Molekel, und zwar in Form der VOLMERSchen zweidimensionalen Zustandsgleichung.

$\Omega$  sei die Fläche pro Mol,  $\pi$  die Verringerung der Oberflächenspannung durch Adsorption,  $\beta$  der Flächenbedarf.

Aus einem isothermen und reversiblen Kreisprozeß ( $dA = 0$ ) ergibt sich leicht für den Adsorptionsvorgang:

$$v dp = \Omega d\pi.$$

Die Zustandsgleichung des idealen Gases und die des VOLMERSchen Adsorbats

$$\pi(\Omega - \beta) = RT$$

liefern nun:

$$-\frac{\Omega RT d\Omega}{(\Omega - \beta)^2} = -\frac{v RT dv}{v^2}$$

Es wird an dieser Stelle eine Vereinfachung eingeführt, um auf einfachere Ausdrücke zu kommen, eine Vereinfachung, die zugleich die

Grenzen der Gültigkeit unserer Gleichung anzeigt, da sie zweifellos in der Nähe der Sättigung nicht mehr gilt, nämlich:

$$\beta^2 \ll 2\Omega\beta.$$

Damit folgt:

$$\frac{d\Omega}{\Omega - 2\beta} = \frac{dv}{v}$$

oder

$$\ln(\Omega - 2\beta) = \ln v + \ln k$$

oder

$$\Omega - 2\beta = kv.$$

Führen wir jetzt die Flächenkonzentration  $\eta = \frac{1}{\Omega}$  und die Gaskonzentration, bzw. den Gasdruck  $p = RT/v$  ein, so erhalten wir:

$$\frac{1}{\eta} - 2\beta = \frac{RTk}{p}, \quad \text{bzw.} \quad \eta = \frac{p}{RTk + 2\beta p},$$

also eine der LANGMUIRSchen ganz entsprechende Formel!

Sättigung (Unabhängigkeit von  $p$ ) ist hier erreicht, wenn

$$\frac{1}{\eta} = \Omega = 2\beta$$

ist. Der Unterschied gegenüber der LANGMUIRSchen Fassung ist also, daß die *halb* bedeckte Fläche bereits gesättigt ist. Der Unterschied beruht darin, daß hier die adsorbierten Molekeln *beweglich in zwei Dimensionen* gedacht sind, wie dies ja durch die Versuche von VOLMER und ADHIKARI (30) direkt nachgewiesen ist. Gerade diese Auffassung sei hier betont, da vielleicht gerade sie im Zusammenhang mit der später zu besprechenden Differenzierung der Oberfläche berufen ist, eine allgemein gültige Anschauung der Katalyse zu liefern. Man denke an die schönen Versuche von ADHIKARI und FELMAN (31, siehe S. 325).

Die Gleichung läßt sich, analog wie oben, auch in der Form schreiben:

$$p = \frac{k'\eta}{1 - \beta\eta}$$

Hätten wir aber die erwähnte Vereinfachung nicht gemacht, so würde diese Gleichung lauten:

$$p = \frac{k'\eta}{1 - \beta\eta} \cdot e^{\frac{\beta\eta}{1 - \beta\eta}}.$$

Beide Formen gehen offenbar bei geringen Adsorptionen ineinander über.

KAR (32) hat eine quantenstatistische Ableitung gegeben, der ebenfalls die VOLMERSche Zustandsgleichung zugrunde liegt und die über den statistischen Entropiebegriff wieder zu der LANGMUIRSchen Gleichung führt, und zwar ohne die letztgenannte Korrektur. Er gibt auch einen Ausdruck für den Adsorptionskoeffizienten  $b$ , der im wesentlichen mit dem oben bei Besprechung der LANGMUIRSchen Theorie gegebenen über-

einstimmt. Überdies weist BERNAYS (33) nach, daß diese Isotherme mit einer ganz allgemeingültigen thermodynamischen Forderung CASSELS (34) in Einklang ist, die sich auf Gemischadsorption bezieht (siehe unten).

Da bei chemischen Umsetzungen immer zum mindesten zwei Molekelarten, eine verschwindende und eine entstehende, auftreten, ist die Kenntnis der *Adsorptionsgesetze für Gasmischungen* von besonderer Wichtigkeit für uns, und wir wollen ihr einige Augenblicke widmen. Wir führen wieder die kinetische Ableitung aus, jedoch nunmehr für zwei gleichzeitig adsorbierte Gase, von denen das neu hinzugekommene mit gestrichenen Größen  $p'$ ,  $b'$ ,  $\sigma'$ ,  $k'$  bezeichnet sei. Die Gleichgewichtsbedingung lautet nunmehr:

$$k_1 p (1 - \sigma - \sigma') = k_2 \cdot \sigma$$

bzw.

$$k'_1 p' (1 - \sigma - \sigma') = k'_2 \cdot \sigma'.$$

Daraus folgt analog wie oben:

$$\sigma = \frac{b p}{1 + b p + b' p'}$$

und

$$\sigma' = \frac{b' p'}{1 + b p + b' p'}$$

als Isotherme für binäre Adsorption. Für mehr als zwei Gase ergibt sich die Erweiterung von selbst. Man überzeugt sich leicht mit BERNAYS (33), daß diese Gleichungen der genannten CASSELSchen (34) Forderung genügen:

$$\left( \frac{d \lg p}{d \sigma'} \right)_a = \left( \frac{d \lg p'}{d \sigma} \right)_a.$$

Anschaulich bedeutet die binäre Isotherme, daß die Anwesenheit eines zweiten Gases die Adsorption des ersten gemäß dem im Nenner auftretenden Summanden  $b' p'$  erniedrigt, also gemäß seinem Druck und seiner Adsorbierbarkeit.

Versuche von LORENZ und WIEDBRAUCK (35) zeigen tatsächlich diese Abstufung der verdrängenden Wirkung mit der Adsorbierbarkeit. Interessant ist, daß in dieser Beziehung Äthylen mit seiner ungesättigten Bindung adsorbierbarer erscheint, als Kohlendioxyd, während sich bei höheren Konzentrationen — im Gebiet der Kapillarkondensation — das Verhältnis zugunsten des höher siedenden Kohlendioxyds umdreht. Nicht recht verständlich im Lichte der hier vertretenen Theorie und wohl mit irgendwelchen Verstärkerwirkungen (siehe S. 322) zu erklären ist das von MAGNUS und ROTH (36) beobachtete Auftreten von Maximis der Wasserstoffadsorption bei steigendem  $CO_2$ -Gehalt.

PALMER (37) hat die Adsorption von Gemischen nach einer ganz abweichenden und indirekten Methode untersucht, nämlich auf Grund der Tatsache, daß die zum leitenden Kontakt zweier Drähte nötige Mindest-

spannung (Kohärerpotential) von der Gasbeladung reproduzierbar abhängt. Er geht aus von der Gleichung

$$\frac{\sigma}{\sigma'} = \frac{p}{p'} \cdot \frac{b}{b'}$$

für die er eine formal von unserer abweichende, aber inhaltlich identische kinetische Ableitung gibt. Seine Messungen ergeben für  $b/b'$ , das Verhältnis der mittleren Haftdauern in der Oberfläche, für verschiedene Gaspaare konstante Werte, was als eine Bestätigung unserer Theorie angesehen werden darf. Auf weitere interessante Einzelheiten dieser Messungen kann nicht eingegangen werden.

Es darf nicht verschwiegen werden, daß sich in anderen Fällen auch schwerwiegende *Unstimmigkeiten* zeigen. Gerade die Konstanz des Verhältnisses  $b/b'$ , also die Unabhängigkeit des Adsorptionsverhältnisses von der Gesamtkonzentration, wird oft durchbrochen. So wird schon bei PALMER Wasserstoff viel zu stark adsorbiert, dasselbe ist übrigens bei ROWE (14) der Fall. HURST und RIDEAL (38) finden einen deutlichen Gang des Adsorptionsverhältnisses  $H_2 : CO$  an Platin, indem bei höherem Gesamtdruck  $CO$  begünstigt wird. Dasselbe findet SCHWAB (39) auf reaktionskinetischem Wege für Wasserstoff gegenüber Stickstoff (siehe weiter unten). Solche Befunde scheinen die Kenntnis der Oberflächenvorgänge entscheidend weiterzuführen, denn sie sind nur durch eine grundsätzliche Erweiterung der Theorie zu verstehen. Entweder man nimmt an, daß das bevorzugte Gas auch nach Fertigstellung der gesättigten monomolekularen Schicht noch weiter adsorbiert werden kann, d. h., daß die Adsorptionsschicht ihrerseits noch eine zweite Schicht Gas adsorbieren kann, wie dies LANGMUIR für  $CO$  an Platin tatsächlich erwiesen hat (siehe TAYLOR-RIDEAL [20], S. 71). Dann wird, wenn das benachteiligte Gas bereits zur Sättigung gelangt ist, das bevorzugte Gas noch weiter adsorbiert werden können, ja, allmählich infolge der Wärmebewegung innerhalb der Adsorptionsschicht das andere weitgehend verdrängen. Genau derselbe Effekt läßt sich, wenn man diese verdächtige Annäherung an kondensationsartige Phänomene vermeiden will, aber noch auf eine andere Weise deuten, und diese Deutung wird noch durch eine große Anzahl später zu besprechender Erfahrungen nahegelegt: Es handelt sich um die Annahme, daß die Oberfläche nicht zweidimensional homogen, sondern aus *qualitativ verschiedenen Bezirken*, und zwar Bezirken verschiedenen Adsorptionspotentials aufgebaut ist. Infolge der Wärmebewegung der Adsorptionsschicht werden sich dann zunächst die „aktivsten“ Stellen sättigen, an denen auch das benachteiligte Gas gut adsorbiert werden kann. Später, bei höheren Konzentrationen, bei denen diese Stellen schon besetzt sind, kommen Bezirke an die Reihe, die fast nur noch das bevorzugte Gas festhalten können (verändertes  $b/b'$ !). Gerade eine Reihe von Vergleichen zwischen Adsorption und katalytischer Wirksamkeit machen eine derartige Differenzierung der Oberfläche, wie



wir noch sehen werden, sehr wahrscheinlich. Hier sei nur auf die Arbeiten von TAYLOR (insbesondere [4]) hingewiesen.

Gerade weil die Gesamtadsorption nicht immer mit der *chemisch wirksamen Adsorption* identisch ist (LAZIER und ADKINS [40]), ist die Frage von Interesse, ob auch für die letzte die LANGMUIRSche Isotherme gilt. Darüber liegt nun eine große Menge beruhigendes Material vor, von dem wir hier nur einen Teil besprechen wollen. Es sind reaktionskinetische Messungen gemeint, die für den einen oder anderen Reaktionspartner die Isotherme bestätigen.

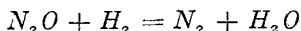
So zeigt die Reaktion des Ammoniakzerfalls an heißen Molybdändrähten (BURK [41]) eine ausgeprägte Hemmung durch Stickstoff, und die Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeit gegen den Druck des zugesetzten Stickstoffs ergibt genau die von unserer Isotherme für den freien Teil  $(1-\sigma)$  der Oberfläche vorgeschriebene Kurve. (Freilich scheint der in der Reaktion entstehende Stickstoff vom Verfasser nicht berücksichtigt zu sein.)

Dieselbe Reaktion wird bei Drucken unter  $10^{-2}$  cm Hg und an Platin von Stickstoff und Wasserstoff gehemmt. Macht man den LANGMUIRSchen Ansatz für drei Gase, von denen zwei (Stickstoff und Wasserstoff) stark, das dritte (Ammoniak) sehr schwach adsorbiert werden, so befriedigt die so entstehende Geschwindigkeitsgleichung in ihrer integrierten Form die beobachteten Umsätze (SCHWAB [39]).

Hiervon abweichende Verhältnisse von besonderem Interesse liegen bei zwei anderen Reaktionen vor, nämlich bei der Reaktion



(HINSHELWOOD und PRICHARD [42]) an Wolfram, sowie bei



an Gold (HUTCHINSON und HINSHELWOOD [43]).

In beiden Fällen findet die Adsorption oder doch ihr chemisch wirksamer Teil für beide Gase nicht nach der entwickelten Verdrängungstheorie statt, sondern nach je einer Isotherme für ein Einzelgas, völlig unabhängig voneinander. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist berechenbar als das Produkt zweier solcher Isothermen. Man wird nicht fehlgehen, wenn man annimmt, daß die beiden Gase an ganz verschiedenen, aber aneinander *angrenzenden* Bezirken der Oberfläche adsorbiert werden, die qualitativ voneinander verschieden sind. Die eigentliche Umsetzung findet dann an den gemeinsamen Grenzen dieser Bezirke statt. Erst bei sehr hohen Drucken verdrängen sich Wasserstoff und Kohlendioxyd an Wolfram gegenseitig in geringem Maße. Wir werden diese Hervorhebung bestimmter Bezirksgrenzen in der Oberfläche als Sitz der Reaktion noch als bedeutsam kennen lernen.

### Die Adsorptionswärme.

Während die *Form* der Adsorptionsisotherme im allgemeinen den zeitlichen Ablauf der katalytischen Reaktionen bestimmt, ist für ihre absolute Geschwindigkeit, also vor allem für die katalytische Beschleunigung überhaupt, die Energieänderung durch Adsorption, kalorimetrisch als *Adsorptionswärme* meßbar, von ausschlaggebender Bedeutung.

Wir haben bereits angedeutet, daß die kinetische Auffassung von LANGMUIR bzw. ESTERMANN (auch HINSHELWOOD [21], S. 165), wonach die adsorbierten Molekeln einen bestimmten Energiebetrag überschreiten müssen, um die Oberfläche zu verlassen, bis auf einen konstanten Faktor eine Temperaturabhängigkeit des Adsorptionskoeffizienten fordert von der Form:

$$b = e^{\frac{\lambda}{RT}}.$$

Entsprechendes ergibt sich aus der unvereinfachten Isotherme VOLMERS (S. 283), indem hier  $\lambda = \pi\beta$  wird. Aus thermodynamischen Definitionen, der VOLMERSchen Zustandsgleichung und der LANGMUIRSchen Isotherme leitet auch CASSEL (34) die gleichwertige Gleichung ab:

$$\frac{d \ln b}{dT} = \frac{-\lambda}{RT^2}.$$

Überall finden wir also theoretisch eine von der adsorbierten Menge bzw. dem Druck unabhängige Adsorptionswärme, was CASSEL (34, 44) gegenüber ILJIN (45) noch besonders betont, der wegen der Vernachlässigung des Temperaturkoeffizienten der freien Energie eine Abhängigkeit vom Druck errechnet. Es müßte also möglich sein, ähnlich wie man Reaktionswärmen aus dem Temperaturkoeffizienten der Gleichgewichtskonstanten, Aktivierungswärmen aus dem der Geschwindigkeit (siehe unten) errechnet, aus dem Temperaturkoeffizienten des Adsorptionskoeffizienten die Adsorptionswärme zu berechnen. Warum dies meist nicht möglich ist, deutet schon VOLMER (29) an, gestützt auf Messungen von CHAPPUIS (TAYLOR-RIDEAL [20], S. 70). Es handelt sich wieder um die schon gestreifte Tatsache, daß die adsorbierende Oberfläche nicht homogen ist, sondern sich, da mikrokristallin, aus Kristallflächen verschiedener Indizes und verschiedener Adsorptionswärmen zusammensetzt, deren Effekte sich überlagern. Wieder werden die aktivsten Teile mit der größten Adsorptionswärme zuerst gesättigt, so daß diese allmählich absinkt. Dies zeigen nicht nur die Messungen von CHAPPUIS an Meerscham und die von WHITEHOUSE (46) an Kohle, bei denen immerhin noch Kapillarkondensation mit ihrer Abstufung der Porenradien möglich ist, sondern auch sorgfältige ad hoc-Messungen der letzten Jahre an eigentlichen Katalysatoren mit tiefsiedenden Gasen.

Diese Messungen sind in verschiedenen Punkten nicht miteinander in Einklang, was leicht durch die Verschiedenheiten der benutzten Adsorbentien (durchweg fein verteilte Metalle) erklärlich ist. Jedoch er-

lauben sie bereits, sich ein einigermaßen einheitliches Bild über die Wärmeentwicklung bei der Adsorption zu machen.

Die Methodik für genauere Messungen wurde erstmals von BEEBE und TAYLOR (47) angegeben. Sie muß erlauben, einmal die adsorbierten Mengen manometrisch, zweitens die entwickelte Wärme kalorimetrisch zu bestimmen. In einem mit Eis isotherm gehaltenen Vakuummantel hängt aufrecht ein mit Gasmeß- und -zulaßvorrichtung verbundenes Gefäß mit dem Katalysator, durch den ein Heizdraht für elektrische Eichung führt. Ein innerhalb eingebautes Rohr enthält ein BECKMANN-Thermometer, bei manchen späteren Messungen auch ein Thermolement. Es wird nun die beim Zulassen kleiner Gasbeträge (bis zu einigen Zehntel  $\text{cm}^3$  *NPT* herab) auftretende Wärme gemessen, zugleich manometrisch der adsorbierte Teil des zugelassenen Gases, und dann die Adsorptionswärme auf das Mol umgerechnet. Man erhält so die wahren („differenziellen“) Adsorptionswärmen, die, da sie veränderlich sind, von den gesamten (integralen) zu unterscheiden sind. Wir beziehen uns hier, falls nicht anders bemerkt, stets auf die wahren Adsorptionswärmen.

Der oben eingeführte Gedanke, daß die Stellen größter Adsorptionswärme zuerst gesättigt werden, gilt natürlich nicht in dieser primitiven Form, sondern so, daß diese bei geringem Druck mehr aufnehmen als die anderen, während sie bei höheren Drucken schon größtenteils bedeckt sind und daher nun gegenüber weniger aktiven Stellen zurücktreten. Diese Verteilung haben TAYLOR und KISTIAKOWSKY (48) in einer Rechnung durchgeführt, die schließlich den zu erwartenden Gang der Adsorptionswärme mit der adsorbierten Menge ergibt. Wir geben sie etwas vereinfacht und in unserer Schreibweise wieder.

Es seien  $n$  Arten von Oberflächenbezirken verschiedener Adsorptionswärme vorhanden. Jede Art wird als eine adsorbierende Fläche für sich behandelt, für jede gilt:

$$\sigma_n = \frac{b_n p}{1 + b_n p}.$$

Wir bilden jetzt den Zuwachs  $d\sigma_n$ , den die Adsorption erfährt, wenn der Gasdruck um  $dp$  steigt. Er beträgt:

$$d\sigma_n = \frac{b_n dp}{(1 + b_n p)^2}.$$

Ist  $A_n$  die Gesamtfläche von Katalysatorbezirken  $n$ -ter Art, so ist  $A_n d\sigma_n = dm_n$  der Adsorptionszuwachs durch diese Fläche, und der relative Anteil dieser Fläche am gesamten Adsorptionszuwachs bei einer Drucksteigerung  $dp$ , bzw. einer Steigerung der adsorbierten Menge  $dm = \sum dm_n$  wird:

$$\frac{dm_n}{dm} = \frac{A_n d\sigma_n}{\sum_1^n A_n d\sigma_n} = \frac{\frac{A_n b_n}{(1 + b_n p)^2}}{\sum_1^n A_n \frac{b_n}{(1 + b_n p)^2}}.$$

Es wird nun, was für eine homogene Fläche erlaubt ist,  $b_n = k_n \cdot e^{\frac{\lambda_n}{RT}}$  gesetzt, ferner für die Gesamtadsorption irgendeine empirische Isotherme, z. B. die FREUNDLICHsche  $\phi = am^b$ . Man erhält so:

$$\frac{dm_n}{dm} = \frac{A_n \cdot \frac{e^{\frac{\lambda_n}{RT}}}{(1 + am^b e^{\frac{\lambda_n}{RT}})^2}}{\sum_1^n A_n \cdot \frac{e^{\frac{\lambda_n}{RT}}}{(1 + am^b e^{\frac{\lambda_n}{RT}})^2}}$$

Für vier verschiedene Flächenarten mit  $\lambda_1 > \lambda_2 > \lambda_3 > \lambda_4$  und unter nicht extremen Annahmen über  $A_1 : A_2 : A_3 : A_4$  ergibt sich dann etwa die in Abb. 2 dargestellte Verteilung der Adsorptionen bei einem Gesamtzuwachs  $dm$  auf die verschiedenen Flächenarten.

Die einfache Gleichung

$$\lambda dm = \sum_1^n \lambda_n dm_n$$

erlaubt nun allgemein den Verlauf der gemessenen Bruttoadsorptionswärme  $\lambda$  vorherzusagen. Und zwar ergibt sich im allgemeinen ein Abfall, wenn die Reihenfolge der Adsorptionswärmen so gewählt wird, wie geschehen. In Abb. 3, Kurve I ist der Verlauf von Wasserstoff an sauerstoffvergiftetem Kupfer schematisch dargestellt, wie er von den Autoren gemessen wurde.

An unvergiftetem Kupfer wurde nun eine Kurve nach Abb. 3, Kurve II erhalten. Ihr Charakteristikum, das auch von anderen an aktivierenden Katalysatoren gefunden wurde, ist das Maximum. Es ist deutbar durch einen

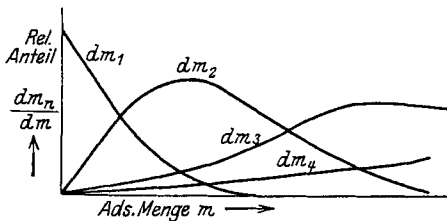


Abb. 2.

Verteilung der Adsorption auf verschiedene Flächenbezirke.

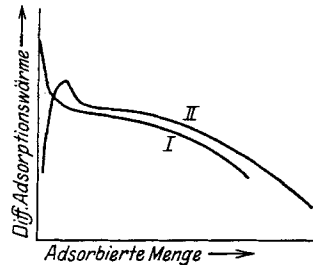


Abb. 3.

Gang der Adsorptionswärme. I vergiftet; II unvergiftet.

Wert der ersten Adsorptionswärme, der kleiner ist, als der der zweiten. Diese Verkleinerung der Wärmeentwicklung wird auf Konto der Aktivierung geschrieben, die, wie hier direkt sinnfällig wird, die Adsorptionswärme ausnutzt und so der kalorimetrischen Messung entzieht. Auch Kurven, in denen deutlich zweierlei Bezirke aktivierend wirken, wurden erhalten. Der Flächenunterschied der vergifteten Kurve I und

der unvergifteten *II* entspricht dann direkt der Aktivierungswärme. Welcher Art die Aktivierung ist, bleibt noch offen, jedenfalls ist sie irgendeine endotherme Umwandlung. Wir kommen darauf noch zurück<sup>1</sup>.

Während also Vergiftung das Maximum beseitigt, verschiebt ein Verstärker (siehe diesen) das Maximum nach größeren adsorbierten Mengen, offenbar indem er die aktivierende Fläche  $A_1$  vergrößert, wie wir noch sehen werden (FRYLING [50]). Hitzebehandlung schädigt den Katalysator ähnlich wie Vergiftung, wodurch die integrale Adsorptionswärme zunächst ansteigt (FORESTI [51]), weiterhin vermindert sie dann die Adsorptionsfähigkeit der Oberfläche, wodurch die Wärmelösung wieder fällt, aber auf der ganzen Linie, ohne daß die Aktivität deshalb wiederkehrt (FRYLING [50], KISTIAKOWSKY, FLOSDORF und TAYLOR [49]), siehe ferner BEEBE (52).

Was schließlich die *Werte* der Adsorptionswärmen angeht, so können sie Zahlenwerte in der Größenordnung chemischer Reaktionen erreichen, was bei der chemischen Natur der echten Adsorption zu erwarten steht. Die erste Adsorptionswärme von Kohlenoxyd an Kupfer beträgt z. B. 32000 cal pro Mol.

GARNER und BLENCH (53) haben die Adsorptionswärme von Sauerstoff an Kohle gemessen und Werte zwischen 50000 und 220 000 cal gefunden, wieder steigend mit fallender adsorbierter Menge. Ferner steigen die Werte stark mit zunehmender Temperatur. Die *C*-Atome werden immer lockerer und ihre Loslösung verschlingt immer weniger von der freiwerdenden Wärme. Entsprechend steigt auch der Bruchteil des Adsorbats, der als  $CO$  und  $CO_2$  frei wird.

Zum Schluß noch ein paar Worte über die *Adsorptionsgeschwindigkeit*. Unsere bisherigen Betrachtungen und der allgemeine Gebrauch nehmen diese stets als unmeßbar groß gegenüber jeder Reaktionsgeschwindigkeit an, so daß also hinsichtlich der Adsorptionsschicht stets ein „vorgelegertes Gleichgewicht“ herrscht. BENTON und ELGIN (54) glauben allerdings in der Wasserbildung an Gold einen Vorgang zu kennen, in dem die Adsorptionsgeschwindigkeit, die sie auch meßbar gering finden, mit geschwindigkeitsbestimmend angenommen werden soll, um den seltsamen Mechanismus zu deuten. Es wird sich aber wohl hier, genau wie in anderen Fällen, wo Adsorptionsgeschwindigkeiten gemessen wurden

<sup>1</sup> Ein thermodynamisches Bedenken gegen diese Auffassung, auf das die Autoren, wie sie mitteilen, schon durch HERZFELD (bei TAYLOR, KISTIAKOWSKY und FLOSDORF [49]) aufmerksam wurden, besteht darin, daß sie für die Reihenfolge der Belegung der Flächenarten, d. h. ihren Gleichgewichtsdruck, die an der Molekel geleistete innere Arbeit der Aktivierung als belanglos ansieht. POLANYI und WELKE (17) schlagen deshalb eine allgemeinere Deutung ansteigender Adsorptionswärmen vor, indem solche nämlich möglich sind, wenn sie von fallender Beweglichkeit des Adsorbats begleitet werden. Wie diese aber gerade bei der allerersten Adsorption vorzustellen ist, bleibt offen, ebenso der Einfluß der Vergiftung.

(WHITEHOUSE [46], HOSKINS und BRAY [55]), um Diffusion durch Poren oder ähnliches handeln, vielleicht auch um eine Entstellung des Mechanismus durch solche Poren, wie sie auch anderweitig beobachtet ist (BODENSTEIN und KRANENDIEK [56]), aber nicht um die Geschwindigkeit der echten Adsorption, denn es läßt sich nach S. 281 leicht zeigen, daß die Konstante  $c$  groß gegen jede mit gewöhnlichen Mitteln meßbare Geschwindigkeitskonstante ist.

### Gaslösung.

Zur Kenntnis der physikalischen Zustände der Gase in Phasengrenzen gehört auch die Erforschung ihrer *Lösung* in Katalysatoren. Zumal bei der Hydrierung mit Wasserstoff an Platinmetallen haben wir die Aktivierung zweifellos nicht in einer Adsorption allein zu suchen, sondern darin, daß Wasserstoff aus dem Inneren des Metalls, wo er sich in einem aktiven Zustand befindet (BENNEWITZ und GÜNTHER [57], O. SCHMIDT [58]), an der Oberfläche wirksam wird. Arbeiten von GILLESPIE und HALL (59), LAMBERT und GATES (60), OSAWA (61), KRÜGER und SACKLOWSKY (62) und anderen haben ergeben, daß es sich hier um feste Lösungen unter Gitterdehnung handelt.

### Die Kinetik heterogener Gasreaktionen.

Die soeben behandelten Gesetzmäßigkeiten der Adsorption sind, wie in diesem Abschnitt zu zeigen sein wird, ausreichend, um fast alle kinetischen Befunde an katalytischen Gasreaktionen rationell zu deuten, d. h. die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den in Frage kommenden Gaskonzentrationen (Drucken) bzw. (bei statischer Arbeit) der Zeit quantitativ darzustellen.

Bevor wir diese Fragen erörtern, sei jedoch zunächst eine andere abgetan, die von großer Wichtigkeit ist, gerade in Hinblick auf die oft absonderliche Kinetik unserer Reaktionen. Es ist die Frage nach dem Verhalten der Katalyse zu den thermodynamischen *Gleichgewichtsforderungen*. Bekanntlich kann der Katalysator das Gleichgewicht nicht verschieben, sondern nur seine Erreichung beschleunigen, indem er die Reaktionsgeschwindigkeit in beiden Richtungen erhöht.

Hinsichtlich der Lage des Gleichgewichtes ist das in den Fällen auch erfüllt, wo es erreichbar und die Geschwindigkeit meßbar ist, d. i. besonders bei der Hydrierung aromatischer Kohlenwasserstoffe (PEASE und PURDUM [63], ZELINSKY und BALANDIN [64]). In Fällen aber, wo die Endkonzentrationen vom gewählten Katalysator abhängen — und das sind alle die heute technisch so wichtigen selektiven Katalysen — handelt es sich nicht um stabile Zustände, sondern um metastabile Gleichgewichte oder um Unterbrechung der Einstellung in einem Zwischenstadium, das natürlich thermodynamischen Aussagen nicht unterliegt. (Besonders klärend, wenn auch nicht neu, sind hierzu die Ausführungen von SWIE-

TOSLAWSKY [65]. Siehe ferner MITTASCH [66]). Auf jeden Fall aber müssen alle katalytischen Reaktionen, ob vollständig oder nicht, soweit sie isotherm sind, in der Richtung aufs Gleichgewicht hin, d. h. unter Abnahme der freien Energie, verlaufen. Dieser Gesichtspunkt macht etwa die Bildung eines *aktiven Wasserstoffs* durch bloßen Kontakt an Palladium (wie sie trotz deutlicher Gegenbefunde neuerdings wieder behauptet wird) (POLJAKOW [67]) sehr schwer verständlich. Größer als die durch Kontaktkatalyse zur Auswirkung kommende Reduktionswirkung der reversiblen Wasserstoffelektrode könnte eben das Reduktionsvermögen einer etwa so entstandenen Form nicht sein. Höchstens könnte man mit RIESENFELD und OTSUBO (68) die freie Energie der Gasströmung zur Erklärung heranziehen. Dagegen wäre die *Kernsynthese von Helium* aus Wasserstoff als stark exothermer Vorgang durchaus katalytisch denkbar (PANETH und PETERS [69], PANETH, PETERS und GÜNTHER [70]). Wir werden erst in einem späteren Abschnitt die Gründe kennen lernen, die sie dennoch unwahrscheinlich machen.

Viel schwieriger ist, wie schon angedeutet, die Frage nach der Verträglichkeit der adsorptiv-kinetischen Gleichungen mit der *Form* der thermodynamischen Gleichgewichtsbedingung, des Massenwirkungsgesetzes. Seine „kinetische Ableitung“ setzt bekanntlich viel einfachere Konzentrationsfunktionen der beiden Geschwindigkeiten voraus, als wir sie nachher kennen lernen werden. HINSHELWOOD (21, S. 160), der die Frage diskutiert, gibt für einen Sonderfall (Reaktion  $A + B = AB$ ;  $A$  und  $AB$  schwach,  $B$  stark adsorbiert) eine befriedigende Lösung. Eine allgemein gültige läßt sich nur für den Fall geben, daß alle Gase an gemeinsamen Bezirken adsorbiert werden und die adsorbierten Mengen nach den durch die stöchiometrische Gleichung gegebenen Exponenten reagieren. Sonst aber, zumal bei Adsorption an getrennten Bezirken, ist die Lösung von Fall zu Fall zu suchen, da man oft durch Kombination der empirischen Gleichung für die Hinreaktion mit der Gleichgewichtsbedingung zu unmöglichen Formulierungen für die Rückreaktion kommt. In den meisten Fällen ist diese zwar der Messung nicht zugänglich, jedoch ist die Frage der Untersuchung wert. Allgemein wird man wohl erwarten dürfen, daß die Formulierungen für das nicht umkehrbare Gebiet in der Nähe des Gleichgewichtes durch andere ersetzt werden müssen, wie dies ja BJERRUM (71) für homogene Reaktionen in Lösung aus ähnlichen Gründen ebenfalls fordert.

Nur erwähnt sei in diesem Zusammenhang eine formale Ähnlichkeit der Adsorptionsisotherme mit der Form des Massenwirkungsgesetzes (ИТЧКОК [72]), wenn man verbundenen und unverbundenen Anteil einer Komponente zusammennimmt (analytische Konzentration). Diese Zweideutigkeit kommt weniger für Gasreaktionen in Frage, als für Enzym- und Kolloidkatalysen.

Wir gehen jetzt zur Aufstellung und Prüfung der *Geschwindigkeits-*

gleichungen über. Eine systematische Zusammenstellung, etwa wie sie für die homogenen Reaktionen W. OSTWALD in seinem Lehrbuch gibt, existiert hier nicht. Eine größere Zahl von allgemeinen Fällen hat schon LANGMUIR (73) angegeben, einige andere HINSHELWOOD (21), auch TAYLOR und RIDEAL (20). Ableitungen sehr allgemein gehaltener Art, die er dann auf Sonderfälle spezialisiert, gibt neuerdings CONSTABLE (74, 75, 76). Die Auffassung, die er zugrunde legt, ist von der hier verwandten formal verschieden, indem er nicht von dem bedeckten Bruchteil der Oberfläche ausgeht, sondern von dem Bruchteil der Zeit, den eine bestimmte Stelle von einer bestimmten Molekelart bedeckt ist. Statt des Adsorptionskoeffizienten kommt so die mittlere Lebensdauer in der Adsorptionsschicht in die Rechnung, zwei Größen, die völlig analoge Bedeutung haben. Seine spezialisierte Endgleichung, die für Hemmung durch ein mittelstark adsorbiertes Gas, ist denn auch mit der unten abzuleitenden identisch. Wir bevorzugen die oben gegebene Auffassung, einmal wegen der größeren Einfachheit der Ableitungen, vor allem aber, um der Beweglichkeit des Adsorbats Rechnung zu tragen. Während CONSTABLE Integrationen für den zeitlichen Ablauf im geschlossenen Gefäß angibt, liefert BENTON (77) vereinfachte Formeln für die Auswertung von Strömungsversuchen, wieder für die einfache ungehemmte und mittelstark gehemmte Reaktion.

Wir wollen jetzt die verschiedenen Reaktionstypen durchsprechen, die sich je nach dem Charakter der Reaktion und der Adsorbierbarkeit ihrer Teilnehmer ergeben.

### I. Reaktionen mit einem Ausgangsgas : $A = B + \dots$

1. **Keine Hemmung** (d. h. die Adsorption der Reaktionsprodukte fehlt oder findet an Bezirken statt, die den Umsatz nicht katalysieren).

*Fall a) A wird nur schwach adsorbiert.*

Für diesen Fall hatten wir die Adsorptionsisotherme

$$\sigma = b\phi$$

kennen gelernt. Reagiert nun das Adsorbat proportional seiner Oberflächenkonzentration (entweder durch gelegentliche Energieschwankungen oder durch Stoß an aktive Oberflächenatome während der zweidimensionalen Wärmebewegung), so erhalten wir an der Einheit der Oberfläche:

$$-d\phi/dt = k'b\phi = k\phi,$$

wo  $\phi$ , wie im folgenden stets, den Druck des Gases  $A$  bedeutet. Wir haben also eine Reaktion nach dem gewöhnlichen monomolekularen Schema vor uns, die alle für dieses bekannten Bedingungen hinsichtlich ihrer mathematischen Darstellbarkeit erfüllen wird. Solche Fälle sind:



Der Zerfall von:

$AsH_3$  (VAN 'T HOFF [78]),  $PH_3$  an Glas (VAN 'T HOFF und KOOIJ [79]),  $PH_3$  an Porzellan (TRAUTZ und BHANDARKAR [80]),  $PH_3$  an Quarz (HINSHELWOOD und TOPLEY [81]),  $HCOOH$  an verschiedenen Oberflächen (HINSHELWOOD und TOPLEY [82]),  $N_2O$  an Gold (HINSHELWOOD und PRICHARD [83]),  $SO_2Cl_2$  an Glas (HINSHELWOOD und PRICHARD [84]),  $HJ$  an Platin (mit ganz geringfügiger Wasserstoffhemmung; HINSHELWOOD und BURK [85]),  $SeH_2$  an Selen (BODENSTEIN [86]),  $CH_4$  an C (SCHWAB und PIETSCH bei sehr geringen Drucken [87], bei normalem Druck BONE und COWARD [88], siehe auch CANTELO [89]).

Auch die Abklingung eines aktiven Zwischenproduktes der photochemischen Chlorwasserstoffbildung an Glaswänden folgt nach E. CREMER (90) dieser Gleichung.

*Fall b) A wird mittelstark adsorbiert.*

Damit soll immer das Gebiet gemeint sein, in dem die ganze Isotherme berücksichtigt werden muß, weil das Umbiegen vom Gebiet schwacher Adsorption in die Sättigung noch in den Bereich der Beobachtung fällt. Also:

$$\sigma = \frac{bp}{1 + bp}$$

und

$$-d\phi/dt = \frac{k\phi}{1 + b\phi}.$$

Es ist wichtig, zu beachten, daß für diese Formel eine Potenz nach Art der FREUNDLICHschen Adsorptionsisotherme mit einem Exponenten  $n < 1$  eine gewisse Annäherung darstellt. Der hierher gehörige Fall, die Zersetzung von  $SbH_3$  an  $Sb$  (91) gehorcht denn auch der Gleichung

$$dx/dt = k \cdot p^{0,6}.$$

Auch der unter I 1c genannte Zerfall von  $NH_3$  an Wolfram (92) wäre vielleicht mit mehr Recht noch hier einzuordnen.

*Fall c) A wird stark, d. h. bis zur Sättigung adsorbiert.* Dann ist

$$\sigma = 1$$

und

$$-d\phi/dt = k.$$

Das bedeutet Reaktion „nullter Ordnung“, die Absolutgeschwindigkeit wird unabhängig vom Ausgangsdruck, die Halbwertszeit demnach ihm proportional, die Druck-Zeitkurve eine gerade Linie. Recht schön ist dieser Fall verifiziert bei der Spaltung von  $HJ$  an Gold (HINSHELWOOD und PRICHARD [93]), weniger bei  $NH_3$  an  $W_o$  (HINSHELWOOD und BURK [92]), wo die Adsorption weniger vollständig zu sein scheint.

**2. Hemmung durch ein Reaktionsprodukt.** Solche Hemmungen durch die Produkte sind in der heterogenen Kinetik außerordentlich häufig und bezeichnend. Sie bedeuten, daß ein Produkt *B einen Teil der Oberfläche belegt* und der Reaktion entzieht.

Fall a) *A* schwach, *B* mittelstark adsorbiert.

Hier kann (siehe HINSHELWOOD [21], S. 143) der Einfluß von *A* auf die Adsorption von *B* vernachlässigt werden, und man kann für die *B*-freie Fläche schreiben:

$$1 - \sigma_B = \frac{1}{1 + b p_B}$$

Von dieser Oberfläche nimmt wieder *A* einen Bruchteil gemäß seiner Isotherme  $\sigma_A = b_A p$  ein, und man erhält so:

$$-d p / d t = \frac{k p}{1 + b p_B}$$

Diese wichtige Gleichung hat, in den üblichen kinetischen Symbolen geschrieben, die Form:

$$d x / d t = \frac{k(a - x)}{1 + b x},$$

und in integrierter Form:

$$k t = (1 + a b) \ln \frac{a}{a - x} - b x.$$

Das Charakteristikum dieses und der beiden folgenden Schemata ist, daß der relative Umsatz nach gleichen Zeiten mit steigendem Ausgangsdruck sinkt, obgleich der zeitliche Ablauf einer Reaktion von höherer als erster Ordnung gleicht.

Experimentell entspricht in vollkommener Weise diesem Fall die Reaktion der Spaltung von  $N_2O$  an Platin (HINSHELWOOD und PRICHARD [94]). (Seltsamerweise diskutiert HINSHELWOOD selbst [21, S. 148] die Halbwertszeit dieser Reaktion als ein Beispiel des Typs I 2 b, während sich zeigen läßt, daß gerade diese Halbwertszeit den für mittelstarke Adsorption von Sauerstoff, der hier hemmt, geltenden Typ erweist.)

Auch die Knallgasreaktion an Silber (BENTON und ELGIN [95], siehe Typ IIIc) gehört, wenn man einmal von dem hier kinetisch einflußlosen Sauerstoff absieht, wenigstens formal unter diese Gleichung. Auch der Ammoniakzerfall an Molybdän (BURK [41]) wird durch Stickstoff in einer Weise gehemmt, die BURK durch die explizite Isotherme für den zugesetzten Stickstoff darstellen kann; aus der Arbeit geht nur nicht hervor, ob und wie die damit kommensurablen Mengen von während des betrachteten Intervalls *neu entstandenem* Stickstoff berücksichtigt sind.

Fall b) *A* wird schwach, *B* stark adsorbiert.

$b \cdot p_B$  ist wieder groß gegen 1, so daß sich die Gleichung vereinfacht zu:

$$-d p / d t = k \cdot \frac{p}{p_B}, \quad \text{bzw.} \quad d x / d t = \frac{k(a - x)}{x}$$

und integriert:

$$\frac{k t}{a} = \ln \frac{a}{a - x} + \frac{a - x}{a} - 1,$$

eine Form, die gleich die oben erwähnte Abhängigkeit des relativen Umsatzes erkennen läßt (SCHWAB [39]).

Genau entspricht dieser Form der Zerfall von  $NO$  an Platin, der durch Sauerstoff gehemmt wird (GREEN und HINSHELWOOD [96]). Aus den Angaben der Autoren über den Abfall der monomolekularen Konstanten läßt sich an Hand der Beziehung

$$k_{\text{mon}} = k/a + \frac{x/a}{t}$$

dieser Sachverhalt, den sie nicht vermerken, streng erweisen. HINSHELWOOD und BURK (92) berechnen auch den Zerfall von Ammoniak an Platin, der wenigstens bei normalen Drucken nur von Wasserstoff gehemmt wird, nach dieser Gleichung; eine Betrachtung ihrer Zeitkurven lehrt, daß hier noch eine sehr merkwürdige Abweichung vorhanden ist. Die gleiche Reaktion an Tonerde, Kupfer und Eisen scheint nach mehr qualitativen Versuchen (ELÖD und BANHOLZER [97]) einen ganz analogen Verlauf zu haben. Geht man zu sehr geringen Drucken über (SCHWAB [39]), so tritt eine Stickstoffhemmung hinzu (Typ I 2 d), für stöchiometrisches Gas gilt jedoch dann die Gleichung streng. Die durch Wasserdampf gehemmte Knallgasreaktion an Gold (BENTON und ELGIN [54]) gehört, soweit sich das aus der mit Durchschnittsdrucken rechnenden Strömungskinetik der Verfasser (siehe auch BENTON [77]) entnehmen läßt, hierher.

*Fall c) Beide Gase, A und B, werden stark adsorbiert.*

$$\begin{aligned}\sigma_A &= b_A \cdot p \cdot (1 - \sigma_A - \sigma_B) \\ \sigma_B &= b_B \cdot p \cdot (1 - \sigma_A - \sigma_B).\end{aligned}$$

Daraus folgt leicht für die von A besetzte Oberfläche:

$$\sigma_A = \frac{b_A \cdot p}{1 + b_A p + b_B p}$$

und bei sehr großer Adsorption ( $1 \ll b p$ ):

$$- d p / d t = \frac{k p}{b_A p + b_B p}$$

Das ist die Gleichung von CONSTABLE, die nach seinen Versuchen (76, 74) für die Hemmung der Dehydrogenisierung von Äthylalkohol zu Aldehyd durch Wasser, Azeton und Benzol (in der Reihenfolge steigender Hemmung) zutrifft.

*Fall d) Zwei Reaktionsprodukte B und C werden stark adsorbiert, das reagierende Gas A schwach.* Analog wie unter c) ergab sich (SCHWAB [39]):

$$- d p / d t = \frac{k p}{b_B p + b_C p}$$

Beim Zerfall von Ammoniak an Platin und anscheinend auch an Wolfram tritt bei Drucken unter  $10^{-2}$  cm Hg zu der Hemmung durch Wasserstoff eine solche durch Stickstoff, indem sich hier (siehe S. 285) das Verhältnis der  $b$ -Konstanten ändert. An diesem Beispiel konnte obige Gleichung in integrierter Form auch für den allgemeinen Fall beliebig zugesetzter Mengen der Produkte aufgestellt und bestätigt werden.

## II. Reaktionen mit zwei Ausgangsgasen: $A + B = C + \dots$

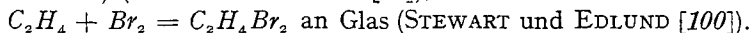
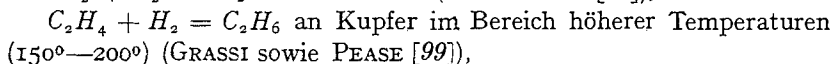
Die Reaktionsgeschwindigkeit ist hier dem Produkt der stöchiometrischen Potenzen der von beiden Ausgangsgasen eingenommenen Flächenteile (d. i. dem Produkt ihrer Konzentrationen in der Oberfläche) proportional zu setzen, wobei die anwesenden Gase sich in schon bekannter Weise aus der Adsorptionsschicht verdrängen.

### 1. Keine Hemmung durch die Produkte.

*Fall a) A und B schwach adsorbiert:*

$$-d\phi/dt = k \cdot \phi_A^n \cdot \phi_B^m \text{ (Massenwirkungsgesetz).}$$

Beispiele hierfür sind:



Die Benzolhydrierung (z. B. PEASE und PURDUM [63]) scheint, obgleich hier die Wasserstofffunktion des großen Überschusses wegen nicht bekannt ist, wegen ihrer Verwandtschaft zur Äthylenhydrierung doch bei geringeren Wasserstoffdrucken auch zu diesem Typ zu gehören.

*Fall b) A schwach, B mittelstark adsorbiert.*

Die von A bedeckte Fläche ist hier, wie bei Fall I 2 a:

$$\sigma_A = \frac{b_A \phi_A}{1 + b_B \phi_B},$$

und die von B bedeckte Fläche:

$$\sigma_B = \frac{b_B \phi_B}{1 + b_B \phi_B},$$

so daß die Reaktionsgeschwindigkeit wird:

$$-d\phi/dt = k \cdot \phi_A \cdot \frac{\phi_B}{(1 + b_B \phi_B)^2}.$$

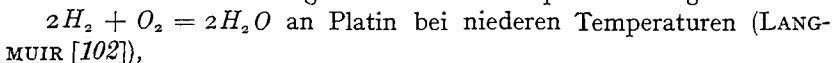
Bei überschüssigem B bedeutet das erste Ordnung nach A, bei konstantem A aber geht die Reaktionsgeschwindigkeit hier durch ein *Maximum* für  $\phi_B = 1/b_B$ , indem sich der Einfluß der B-Adsorption und der der A-Verdrängung überlagern. Die Reaktion  $CO_2 + H_2 = CO + H_2O$  an Platin (PRICHARD und HINSHELWOOD [101]) zeigt dieses Verhalten.  $CO_2$  ist hier das stärker adsorbierte Gas, und so wird ein Maximum der Geschwindigkeit bei einem bestimmten  $CO_2$ -Druck gefunden.

*Fall c) A schwach, B stark adsorbiert.*

Für sehr starke Adsorption ist wieder 1 gegen  $b_B \phi_B$  zu vernachlässigen, und man erhält, indem das Maximum gegen  $\phi_B = 0$  rückt:

$$-d\phi/dt = k \cdot \frac{\phi_A}{\phi_B},$$

ein Schema, für das eine große Zahl von Beispielen vorliegt:



$2CO + O_2 = 2CO_2$  an Platin bei niederen Temperaturen (LANGMUIR [102]),

$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$  an Kupfer bei  $0^\circ$  und  $20^\circ$  (PEASE [103]),

$2CO + O_2 = 2CO_2$  an Quarz (BODENSTEIN und OHLMER [104], s. jedoch später),

$H_2 + N_2O = H_2O + N_2$  an Platin (HINSHELWOOD [105]).

Besondere Beachtung verdienen die drei erstgenannten Reaktionen, die bei höheren Temperaturen (bezüglich der dritten siehe [99]) wegen geringerer Adsorption eines der beiden Gase zum Typ II 1a bzw. II 1d gehören.

*Fall d) A gar nicht mehr wirksam adsorbiert.* Reaktion findet hier statt, wenn das in Unterschub vorhandene Gas aus dem freien Gasraum auf eine (unter Sättigung) adsorbierte Schicht des Überschubgases stößt. Infolgedessen ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional dem Druck des im Unterschub vorhandenen Gases und von dem des anderen unabhängig. Hierher gehören die beiden soeben genannten Oxydationen LANGMUIRS bei Temperaturen ober  $700^\circ$ , sowie die Äthylenhydrierung an Nickel (RIDEAL [106]).

**2. Hemmung durch die Reaktionsprodukte.** Es ist nur ein Fall gemessen, die bekannte Oxydation von  $SO_2$  zu  $SO_3$  an Platin von BODENSTEIN und FINK (107). Die Reaktion entspricht dem zuletzt genannten Falle II 1d, nur daß sie sich nicht an der ganzen wirksamen Oberfläche abspielt, sondern nur an dem von  $SO_3$  freigelassenen Teil, der proportional

ist.

$$\frac{1}{1 + p(SO_3)} \quad \text{oder angenähert} \quad \frac{1}{\sqrt{p(SO_3)}}$$

### III. Adsorption an qualitativ verschiedenen Bezirken.

Den bisher aufgeführten Reaktionen steht eine ganz anders geartete Gruppe gegenüber, die von besonderem Interesse ist. Es handelt sich um Reaktionen zwischen zwei Gasen, die beide adsorbiert werden, aber ohne sich gegenseitig zu verdrängen. Die Adsorptionsisotherme jedes von ihnen ist unabhängig von der anwesenden Menge des anderen, so daß angenommen werden muß, daß der Katalysator aus zwei verschiedenen Adsorbentien zusammengesetzt ist, an deren *gemeinsamer Grenze* dann die Reaktion gemäß dem Produkt der beiderseitigen zweidimensionalen Konzentrationen vor sich geht.

*Fall a) A schwach, B mittelstark adsorbiert.*

$$d p / d t = k \cdot p_A \frac{p_B}{1 + v_B p_B}$$

bzw. angenähert  $k \cdot p_A \cdot \sqrt{p_B}$ . Im Gegensatz zu BODENSTEIN und OHLMERS (104) finden nämlich BENTON und WILLIAMS (108) für  $2CO + O_2$  an Quarz *keine* Hemmung durch  $CO$  und auch keine beträchtliche Adsorption dieses Gases, sondern durch eine allerdings nicht absolut

schlüssige kinetische Behandlung den oben gekennzeichneten Verlauf, wobei für  $A$  Sauerstoff zu setzen ist.

*Fall b)  $A$  schwach,  $B$  stark adsorbiert.*

Die  $B$ -Adsorption und damit die Geschwindigkeit wird völlig unabhängig von  $B$  und einfach proportional  $A$ . Unter Vorbehalt sind hierher zu rechnen die  $CO$ -Verbrennungen ( $A = CO$ ) an Tonerde (BONE und FORESHAW [109]), an Gold (BONE und ANDREW [110]), an Nickel, Kupfer und deren Oxyden (BONE und ANDREW [111]). Im zuletzt genannten Falle spricht vieles für eine solche Sättigung mit  $O_2$ .

*Fall c)  $A$  schwach adsorbiert und durch ein Produkt verdrängt,  $B$  unabhängig davon gesättigt.*

Diesen Fall haben wir unter I 2a schon erwähnt, es handelt sich um die Wasserbildung an Silber, wo die verdrängende Wirkung des Wassers sich nur auf den Wasserstoff, nicht auf den Sauerstoff bezieht.

*Fall d)  $A$  und  $B$  stark adsorbiert.*

Beide Adsorptionen erreichen Sättigung, die Reaktion ist von allen Drucken unabhängig: Äthylenhydrierung an Calcium und Calciumhydrid (PEASE und STEWART [112]).

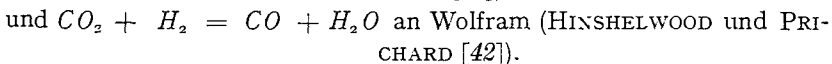
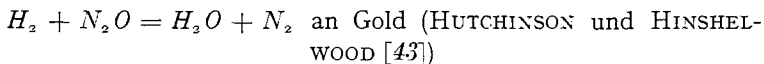
Die bisher zu III genannten Fälle sind, abgesehen davon, daß sie alle nicht allzu genau untersucht sind, auch noch anderen Deutungen zugänglich, vor allem der, daß Gasmolekeln ( $CO$ ) auf eine gesättigte Schicht ( $O_2$ ) oder Gasmolekeln ( $H_2$ ) auf eine teilweise von dem hemmenden Gas ( $H_2O$ ) überdeckte gesättigte Schicht ( $O_2$ ) stoßen oder an ihr schwach adsorbiert werden.

Anders liegt es in zwei schon früher (S. 286) erwähnten Fällen, die kinetisch gut untersucht sind und auch keine andere Deutung zulassen, als die für diese Gruppe vorgeschlagene:

*Fall e)  $A$  und  $B$  mittelstark adsorbiert.*

$$-d\phi/dt = \frac{k p_A}{1 + b_A p_A} \cdot \frac{p_B}{1 + b_B p_B}.$$

Es sind dies die Reaktionen:



Die in diesem Abschnitt zusammengestellten kinetischen Befunde an katalytischen Gasreaktionen umfassen ein recht beträchtliches Material, besonders wenn man bedenkt, daß der quantitativ überwiegende Teil davon aus dem laufenden Jahrzehnt stammt. Die Einschränkung „quantitativ“ muß freilich gemacht werden, denn was die Gründlichkeit der reaktionskinetischen Behandlung angeht, so sind die älteren Arbeiten aus der „klassischen“ Zeit der physikalischen Chemie im allgemeinen verlässlicher, während bei vielen neueren kursorische Behandlung, wie

Gleichsetzen von Umsatz und Geschwindigkeit, Bildung von mittleren Drucken größerer Intervalle, Beschränkung auf Anfangsgeschwindigkeiten und ähnliches die erhaltenen Resultate unsicherer machen, gerade in Anbetracht der gegenüber homogenen Mechanismen größeren Vielseitigkeit des Bildes.

Immerhin ergibt sich die Anschauung der einmolekularen Adsorption als eine ausreichende Deutung der Reaktionen. Bekanntlich ist diese Deutung in sehr vielen Fällen auch auf Grund der Theorie polymolekularer Adsorption und geschwindigkeitsbestimmender Diffusion (BODENSTEIN und FINK [107]) möglich (vgl. SCHWAB [11]), jedoch stehen zuviele physikalische Tatsachen auf Seiten der neueren Auffassung, als daß man diese in mehr als direkt zwingenden Fällen (siehe S. 285) verlassen wird.

Es ist mehrfach behauptet worden (TAYLOR [4], CONSTABLE [113]), daß diese kinetischen Messungen nichts über die genauere Beschaffenheit der adsorbierenden und katalysierenden Grenzflächen aussagen können. Die Betrachtung des Materials lehrt aber doch etwas anderes. Bedenkt man z. B., daß die beim Ammoniakzerfall, bei der Alkoholreduktion, bei der  $N_2O$ -Reduktion als stark anzusetzende Wasserstoffadsorption an Platin bei der Knallgasreaktion am selben Metall als schwach in Erscheinung tritt, ja, den Jodwasserstoffzerfall und Ameisensäurezerfall überhaupt nicht beeinflußt, betrachtet man vor allem die zuletzt angeführten Fälle verdrängungsfreier Adsorption (Fall IIIe), betrachtet man die Hemmungsanomalie des  $NH_3$  bei kleinen Drucken, so wird man auch hier zu einem Schluß geführt, der ja auch aus Adsorptionsbeobachtungen schon gezogen wurde: Daß die katalytischen Oberflächen nicht zweidimensional homogen sind, sondern *verschiedenartige Bezirke* enthalten, die sich hinsichtlich ihrer Adsorptionsfähigkeit für verschiedene Gase unterscheiden und die auch nur teilweise katalytisch wirksam sind. Eine starke Adsorption an bestimmten Bezirken kann Reaktionen, die an ihnen verlaufen, hemmen, während sie unwirksam ist für Reaktionen, die an anderen Bezirken verlaufen, an denen sie nicht oder nur schwach vorhanden ist.

Wie man sich diese aktiven Bezirke zu denken hat, ob als Einzelatome gesteigerter Feldwirkung, die Gasmolekeln besonders *lange* festhalten, oder als Flächenstücke, die sie besonders *dicht*, aber beweglich festhalten, werden wir in anderem Zusammenhang diskutieren; die kinetischen Befunde scheinen dafür zu sprechen, daß Sitz der Reaktionen die Grenzen zwischen den verschiedenen Flächenarten sind.

### Die Aktivierung.

Aus den bisher beschriebenen Tatsachen geht hervor, daß die katalytische Reaktion in einer Adsorptionsschicht an der Oberfläche vor sich geht, und zwar zeigen die kinetischen Gleichungen, daß für eine bestimmte Reaktion einer bestimmten Molekelart nur ein gewisser, für diese Mo-

lekelart homogener Teil der Oberfläche wirksam ist. Die alte Frage nach dem „Wesen der Katalyse“ präzisiert sich also für die heterogene Katalyse dahin, welche Eigenschaften der Adsorptionsschicht es bewirken, daß hier der Umsatz in Mol/sek größer ist, als im freien Gas.

Die alte, schon von DÖBEREINER verfochtene Ansicht, daß die *Verdichtung* durch Adsorption die Beeinflussung der Partner erleichtere — die Stoßzahlen erhöhe — konnte POLANYI (114) ausschalten, indem er zeigte, daß die katalytischen Beschleunigungen den Verdichtungen größenordnungsmäßig überlegen sind. Vom Standpunkt des zweidimensionalen Gases fällt dieser Gesichtspunkt überhaupt weniger ins Gewicht, da die größere Verdichtung (der geringere mittlere Molekelabstand) teilweise durch die Reibung bei der Bewegung der Molekeln wettgemacht wird.

Es bleibt also nur die andere Möglichkeit, die Annahme, daß die adsorbierten Molekeln leichter in einen reaktionsfähigen Zustand kommen, so daß ein größerer Bruchteil aller Stöße zum Umsatz führt. Schreibt man für die Reaktionsgeschwindigkeit mit VAN 'T HOFF:

$$dx/dt = z \cdot e^{-q/RT},$$

wo  $x$  die umgesetzte Menge,  $z$  die Zahl der Stöße pro Mol und Sekunde und  $q$  die kritische Energie bedeutet, die beim Stoß mindestens aufgebracht werden muß, so kommen wir also dazu, daß durch Adsorption die Stoßzahl  $z$  nur unwesentlich erhöht wird, daß dagegen  $q$ , die Aktivierungswärme, soweit erniedrigt wird, daß der empfindliche Ausdruck  $e^{-q/RT}$ , die *Stoßausbeute*, größenordnungsmäßig ansteigt.

Da die Adsorption — selbst wenn sie, wie TAYLOR und KISTIAKOWSKY (siehe S. 289) annehmen, zum Teil innere Arbeit an den Molekeln des Adsorbats leistet — im ganzen doch immer mit Energieverlust verbunden ist, so folgt mit Notwendigkeit, daß die Herabsetzung der Aktivierungswärme ursächlich beim „aktivierten Zustand“ zu suchen ist. In der Grenzfläche laufen die Reaktionen über *Zwischenzustände von tieferem Energieniveau*, als im Gas.

### Aktivierungshypothesen.

Da die *molekularphysikalische Natur des „aktiven Zustandes“* schon für die einfachsten homogenen Reaktionen noch völlig dunkel ist, gilt dies leider a fortiori von seiner Natur im adsorbierten System und erst recht von den Gründen seiner energetischen Herabsetzung und damit relativen Konzentrationserhöhung. Diese Gründe sind denn auch der Gegenstand einer sehr großen Zahl von Hypothesen und qualitativen Vorschlägen gewesen, die wir im folgenden besprechen wollen<sup>1</sup>. Es ist wohl zu erwarten, daß keine dieser Hypothesen jemals zu einer allge-

<sup>1</sup> Eine Zusammenstellung einiger älterer Anschauungen gibt z. B. TWEEDY (115).



meinen „Theorie der Kontaktaktivierung“ zu erweitern sein wird, so gut auch die eine oder andere durch Plausibilität oder einzelne Versuche gestützt sein mag. Die Katalyse ist eine viel zu spezifische, chemische Erscheinung, als daß eine allgemeine Auffassung alle Reaktionen decken könnte. Mit diesem Vorbehalt muß man an die Diskussion jedes einzelnen vorgebrachten Deutungsvorschlags herangehen und die Aufklärung den *quantitativen Untersuchungen* überlassen, die wir zuletzt besprechen werden, und die immerhin bereits den *Weg* sehen lassen, auf dem die Einzelfälle anzupacken sind.

*Zwischenverbindungen* ermöglichen in sehr vielen Fällen eine sehr einfache Deutung der Reaktionsbeschleunigung. An die Stelle irgendeiner energiereichen Form des Ausgangsgases tritt eine chemische Verbindung mit dem Katalysator. Das wichtigste Beispiel dieser Art ist die von sehr vielen Autoren vermutete Rolle eines Platinoxids bei katalytischen bzw. elektrochemischen Oxydationen, eine Annahme, die auf DE LA RIVE (116) zurückgeht. Die bekannte Deutung der DEACON-Katalyse durch Cuprochlorid oder der Schwefeltrioxydbildung an Eisenoxyd sind erfolgreiche Anwendungen der Zwischenprodukttheorie. SABATIER (117) erklärte sie für die Leithypothese seiner erfolgreichen Lebensarbeit und bemerkt dazu: „A theory is good as long as it is useful“. Zweifellos ist sie aber in ihrer engeren Fassung nicht allgemein anwendbar. So kennt man Fälle, wo Verbindungen Katalysator-Substrat zwar auftreten, aber doch nicht Zwischenprodukt der Reaktion sind. Bei der Äthylenhydrierung am Calciumkontakt bildet sich zwar  $CaH_2$ , seine Reaktion mit  $C_2H_4$  verläuft aber langsamer als die Hydrierung selbst (PEASE und STEWART [112]). Ebenso können BONE und ANDREW (111) für Kohlenoxydverbrennung an Nickel, Kupfer und deren Oxyden zeigen, daß Verbindungen zwar entstehen, aber nicht Zwischenprodukt zu sein scheinen (siehe dagegen ARMSTRONG [118]). In einem weiteren Sinne, so nämlich, wie LANGMUIR die katalytisch wirksame Adsorption als Betätigung echter Einzelvalenzen auffaßt, ist die Theorie natürlich sehr viel ausdehnbarer. MITTASCH [66] hält sie in dieser Form für allgemeingültig, indem sie mit der Adsorptionstheorie identisch wird, sobald beide in die neueren atom- und quantentheoretischen Auffassungen einmünden.

Die Annäherung an dieses Stadium scheint sich vorläufig darin zu äußern, daß alle Änderungen, die die neuere Physik an einer Molekel voraussehen läßt, von verschiedenen Seiten für das wesentliche Moment erklärt werden. Da ist zunächst die ja tatsächlich bewiesene *Orientierung* der adsorbierten Molekeln. Sie bewirkt z. B., daß die Geschwindigkeit sowohl, als die Aktivierungswärme der Dehydrogenisierung primärer Alkohole unabhängig von der dem Katalysator abgewandten Kohlenwasserstoffkette und darum unter sich gleich ist (PALMER und CONSTABLE [119], CONSTABLE [120]). Besonders ALEXANDER (121) sieht in der gerichteten Adsorption das Grundprinzip der katalytischen Wirkung. Sie

soll die reaktionsfähigen Stellen in bevorzugte Lagen bringen, in denen sie von den nicht adsorbierten Molekeln leichter getroffen werden. Diese Auffassung trägt *allein* der Beschleunigung durch Kontakt *nicht* Rechnung, denn es ist aus der Kinetik der homogenen Reaktionen bekannt, daß dieser „sterische Faktor“ in der Größenordnung von Eins bleibt. BANCROFT (122) erklärt überdies einen derartigen Vorgang für „a most unsportsmanlike thing“, denn er entspreche dem, daß ein Mann von einem anderen festgehalten wird, damit Dritte ihn verhaften können! Er hält, und wohl mit Recht, ein dynamisches Gleichgewicht aktiver Formen (in seiner speziellen Auffassung freier Radikale) in der Adsorptionsschicht für sympatischer und wahrscheinlicher. (Nicht das Vorhandensein der Orientierung soll in Abrede gestellt werden, sondern die Meinung, sie reiche zur Erklärung der Reaktionsbeschleunigung aus.)

Viel näher an der Wahrheit sind wohl Anschauungen, die die Wirkung der Adsorption in einer *Deformation* des Adsorbats sehen, nicht weil dadurch die Form, sondern weil der Energieinhalt geändert wird. Von Andeutungen MENDELEJEFFS (123) abgesehen, ist das Ergreifen dieses Gedankens RASCHIG (124) zuzuschreiben, der zuerst in allgemeinsten Form das Wesentliche an der Katalyse in der Formänderung der Molekeln sah, wenn auch seine Ansichten damals noch der Präzisierung entbehrten. Speziell für die Hydrierung wird dieser Gesichtspunkt neuerdings von BODENSTEIN (125) in den Vordergrund gestellt, für organische Reaktionen von BOESEKEN (126). Eine starke Stütze erfährt die Ansicht durch die Befunde von SCHEIBE, FELGER und RÖSSLER (127), obgleich diese zunächst nur für die homogene Katalyse durch Lösungsmittel gelten. Danach entspricht der Unterschied in der optischen Anregungsenergie (Absorptionsspektrum) einer Molekel in verschiedenen Lösungsmitteln dem Unterschied in der Aktivierungswärme für eine bestimmte Reaktion derselben Molekel in den gleichen Lösungsmitteln, ein deutliches Zeichen dafür, daß eine bloße Deformation durch Nachbarmolekeln die Aktivierungswärme beeinflussen kann. Speziell für die Dehydrierungen fordert ZELINSKY mit TITZ (128) die Annahme einer Deformation wegen des Einflusses der Molekelform auf die Geschwindigkeit — nur Sechsringe sind katalytisch dehydrierbar — sowie wegen gewisser die Dehydrierung begleitender Umlagerungen. Für die Art der Formänderung ist ein Befund von ZELINSKY und BALANDIN (64) von größter Wichtigkeit. Es handelt sich um die Feststellung, daß bei homologen Reaktionen (Dehydrierungen von Ringsystemen) die Aktivierungswärme unabhängig vom Substrat, aber konstant für festgehaltenen Katalysator ist. ZELINSKY und BALANDIN geben folgende Werte (s. umsteh. Tabelle).

Es wird daraus geschlossen, daß die Aktivierung in einer *Auseinanderziehung* je zweier C-Atome vom Abstand der einfachen bis auf den der Doppelbindung besteht. Wenn dieses Auseinanderziehen durch die Anziehung zweier benachbarter Metallatome besorgt wird, so ist der ein-

Aktivierungswärmen in kcal/Mol.			
Dehydrierung von	Piperidin	Cyclohexan	Dekahydronaphthalin
an Pd	16,3	15,3	—
an Ni	—	9,7	10
an Pt	19,9	18,0	18,9

zige (?) Parameter der Gitterabstand des Metalls. Man wird, da Doppelbindung und einfache Bindung ungefähr gleichen Abstand haben (GRIMM, Chemikerkalender 1926) und da die Reaktion umkehrbar ist, diese Ansicht dahin modifizieren müssen, daß sowohl Hydrierung als Dehydrierung durch ein Auseinanderziehen der Atome über den normalen Abstand hinaus aktiviert werden müssen. Jedenfalls hat hier die systematische quantitative Erforschung der Aktivierungswärmen eine sehr interessante Vertiefung gebracht. Die gleiche Ansicht äußert in etwas weiterem Umfange auch BURK (129), der allgemein die Aktivierung aller Molekeln in einem Auseinanderziehen infolge Adsorption an mehreren Atomen („multiple Adsorption“) sehen will. Er bringt auch die Verstärkerwirkung (siehe diese) und die sukzessive Vergiftung (siehe diese) unter diesen Gesichtspunkt.

Es ist von hier aus nur noch ein Schritt zur Annahme einer *Dissoziation* in freie Atome in der Adsorptionsschicht. Freie Atome als aktiver Zustand aller Reaktionen wurden im homogenen System schon länger von HERZFELD, POLANYI und anderen versuchsweise angenommen. Neben vielen rein spekulativen Arbeiten führte POLANYI (114) die Annahme quantitativ durch, daß im Adsorbat freie Atome wegen der Valenzbeanspruchung durch das Adsorbens leichter gebildet werden können und daher häufiger sind. Seine Rechnungen und ihr Verhältnis zum Experiment werden wir weiter unten noch näher betrachten. Seine Argumente sind jedenfalls auch auf die soeben besprochene Deformation übertragbar. Einen direkten Beweis für das Vorliegen freier Atome im Adsorbat glauben eine Reihe von Forschern erbracht zu haben. ANDREWES, DAVIES und HORTON (130) hatten eine Antikathode mit langsamen Elektronen bombardiert und die von ihr ausgesandten SCHUMANN- bis ultravioletten Strahlen durch den von ihnen an einer Auffangplatte ausgelösten Photostrom gemessen, um so den langwelligen Anschluß an die Röntgenspektren für die leichteren Elemente herzustellen. Dieselbe Apparatur benutzten nun GAUGER (131) und in verbesserter Form WOLFENDEN (132), um kritische Potentiale nicht der Antikathode, sondern der an ihr adsorbierten Gase zu untersuchen. Sie finden einen Knick bei 11,3 Volt und einen bei 13,4 Volt. Beide sind, wie KISTIAKOWSKY (133) (deutsch: TAYLOR und KISTIAKOWSKY [48]) unter schärferer Unterscheidung von Ionisation und Strahlung nochmals feststellt, Ionisationspotentiale. Der zuletzt genannte Knick, der durch Sauerstoffbeladung verschwindet, durch Wasserstoff-

beladung wieder auftritt, wird der Bildung von  $H^+$  aus  $H$  zugeschrieben, die auch im Gasraum dieses Potential erfordert. Der Knick bei 11 Volt wird mit weniger Sicherheit dem Stickstoff, und zwar entweder dem Atom oder einer angeregten Molekel, zugeschrieben. Jedenfalls für den Wasserstoff wäre damit das Auftreten von freien Atomen im Adsorbat erwiesen. Ihre katalytische Rolle ist damit natürlich nicht sichergestellt. PIETSCH und WILCKE (134), die nach einer Gesamtstrommethode ähnliche Messungen machten, halten den Knick bei 11 Volt eher für das Potential einer Verunreinigung und sehen beide Effekte als solche des freien Gases an.

Der nächste Schritt — auch der ist getan worden — besteht in der Annahme freier Ionen bzw. Ionen und Elektronen in der Oberfläche. So meint DHAR (135), daß die Adsorption als exotherme Reaktion die Energie zur Bildung von Ionen und Elektronen liefere, deren Felder dann aktivierend (?) auf das Gas wirken, ein Mechanismus, der sich schwerlich mit der gemessenen Kinetik vereinbaren lassen wird. Ionen von mehr elektrolytischer Natur werden mehrfach herangezogen. ARMSTRONG (1) sieht ganz allgemein den Sitz der katalytischen Reaktionen in einem flüssigen „determinant“ an der Oberfläche, das ein Elektrolyt sein soll. Die ganze Reaktion spielt sich dann in einer Art Oxydations-Reduktions-Lokalelement ab. BONE (136) findet, daß fortschreitende Trocknung die Geschwindigkeit der  $CO$ -Verbrennung an verschiedenen Katalysatoren zuerst steigert und später verlangsamt. Er deutet das so, daß zwar zuerst die Verdrängungshemmung beseitigt wird, dann aber zu wenig Wasser vorhanden ist, um die entstandenen Ionen an der Wiedervereinigung zu hindern. Es scheint dem Verfasser des Vorliegenden, daß die Deutung des zweiten Effekts lieber im Zusammenhang mit der Hemmung auch der zugehörigen homogenen Reaktion durch Trocknung gesucht werden sollte, wie diese HABER und BONHOEFFER (137) neuerdings in Angriff nehmen. Ganz analoge Ansichten, wie BONE, haben auch BOSWELL und Mitarbeiter (138, 139, 140), die freie  $H^+$ - und  $OH^-$ -Ionen vermuten. (An dieser Stelle mögen auch Ansichten erwähnt sein, nach denen eine Emission von Ladungsträgern aus dem Katalysator das wirksame Agens ist: RIDEAL [23] weist auf den LANGMUIRSchen Befund hin, daß die Temperatur beginnender starker Emission von Elektronen oft mit der beginnender Reaktion zusammenfällt. PISSAR-SHEWSKY [141, 142] huldigt der Meinung von der Wirkung einer das katalytische Metall umgebenden Elektronenwolke. KUNSMAN [143] stellt starke positive Emission aus alkalihaltigen Eisenkatalysatoren für Ammoniak fest und hält sie für ausschlaggebend.)

Besser zu begründen ist die Ansicht von O. SCHMIDT (58), wonach wenigstens der Wasserstoff in der Oberfläche seine Wirksamkeit der Bildung von freien  $H^+$ -Ionen verdankt. Infolge der hohen Brutto-Dielektrizitätskonstanten der Metalle ist, wie schon BENNEWITZ und GÜNTHER

(57) zeigten, seine Dissoziation in Ionen und Elektronen im Metall ohne Arbeitsaufwand möglich, übrigens auch direkt nachweisbar. SCHMIDT zeigt an einer Überschlagsrechnung, daß demnach die Metalle mit kleinem Ionenradius die wirksamsten sein sollten. Versuche, die freilich TAYLOR und KISTIAKOWSKY (48) wegen der inkommensurablen Oberflächenbeschaffenheit nicht anerkennen, bestätigen das. SCHMIDT gibt auch eine Energiebilanz der Hydrierung als Ionenreaktion. In ihr liegt die eigentliche Aktivierungswärme bei der Wiedervereinigung von Wasserstoff-Kation und Substrat-Anion, so daß eigentlich die Ionisierung nicht unbedingt eine Aktivierung bedeuten muß.

Hinsichtlich der Metallkatalyse ist noch ein Gesichtspunkt hervorzuheben, der wahrscheinlich einen gewissen Einfluß auf die Fähigkeit eines Metalles hat, das Adsorbat zu aktivieren: der *Elektronenaufbau* des Katalysatoratoms. Von verschiedenen Seiten (z. B. MERESCHKOWSKY [144]) wird darauf hingewiesen, daß die katalytisch wirksamen Metalle im allgemeinen solche variabler Valenz sind, wie Eisen, Platin und andere. Man wird das nicht lediglich mit der Möglichkeit von Zwischenverbindungen variabler Atomzahl zusammenbringen, da es für die mannigfaltigsten Verbindungen gilt. Vielmehr wird man mit V. M. GOLDSCHMIDT (mündliche Erläuterungen zu [145]), da es sich um Stellen im Periodischen System handelt, wo die zweitäußerste Schale noch im Ausbau ist, von einem „*M*-Defekt“ bzw. „Elektronenhunger“ dieser Elemente sprechen und annehmen, daß sie darum besonders geeignet sind, in das Elektronengebäude des Adsorbats einzugreifen. Speziellere Vorstellungen dieser Art entwickelt A. S. RUSSELL (146) in Verbindung mit der Elektronenisomerietheorie der Passivität. Diese Elemente haben in der äußersten Schale im aktiven Zustand ein Elektron mehr wie im passiven. In letzterem adsorbieren sie nun und katalysieren, indem sie („wenn die Physiker es erlauben“) ein Elektron aus einer der reagierenden Molekeln entnehmen (Übergang zum aktiven Zustand des Metalls) und dafür aus der Innenschale eins an eine andere Stelle des reagierenden Stoffes abgeben. Darauf kehren sie durch innere Isomerisierung wieder in den passiven Zustand zurück. Zweifellos ist dieses Bild zu speziell, aber ebenso zweifellos hat es einen richtigen Kern. Dafür sprechen auch die merkwürdigen Befunde von BAUDISCH und WELO (147) über den Parallelismus von katalytischer Aktivität und Paramagnetismus beim kubischen Ferrioxyd gegenüber dem unmagnetischen und unwirksamen rhomboedrischen.

Der Vollständigkeit halber sind noch Ansichten zu erwähnen, die aus dem Rahmen der bisher besprochenen etwas herausfallen: LEWIS erklärt die häufigere Aktivierung an der Oberfläche durch das Vermögen des Katalysators, *infrarote Strahlung* der kritischen Wellenlänge zu emittieren. Die Schwierigkeiten dürften hier noch größer sein wie bei der Strahlungstheorie der homogenen Gasreaktionen. MIYAMOTO (148) hält

einen Katalysator für einen Stoff, der besonders geeignet ist, an den reagierenden Stoff seine eigene *Aktivität weiterzugeben*, nach Art eines Photosensibilisators. Dazu ist zu bemerken, daß wegen der prinzipiellen Umkehrbarkeit dieses Vorganges hierdurch für eine rein thermische Reaktion nichts gewonnen wird. Für die Vereinigung sehr einfacher Molekeln (etwa Wasserstoffatome nach BONHOEFFER [149]) kommt noch der Gesichtspunkt von FRANCK und BORN (150) in Betracht, wonach die Anwesenheit eines festen Körpers, der die nach Impulssatz und Quantentheorie bei einer bimolekularen Reaktion „nicht unterzubringende“ *Überschußenergie aufnimmt*, eine solche Reaktion ermöglicht, während sie im freien Gasraum nur als Dreierstoß, also sehr langsam, ablaufen könnte.

Die große Zahl von Versuchen, die katalytische Wirkung durch irgendwelche physikalischen Annahmen auf bekannte Erscheinungen zurückzuführen, hat zweifellos eine Anzahl sehr fruchtbringender Gedanken hervorgebracht, hat vor allem zu vielen sehr aufschlußreichen Experimenten Anlaß gegeben. Aber im ganzen kann man sich des Eindrucks nicht erwehren, daß es sich um Vermutungen handelt, die einem Beweise nicht zugänglich sind. Zum Teil erfordern sie ein Versuchsmaterial spezieller Art, das noch nicht vorliegt, zum Teil nehmen sie auf vorhandene Experimente keine Rücksicht. Wir besitzen, wie im folgenden zu zeigen sein wird, eine Anzahl *quantitativer Gesichtspunkte* über die Erniedrigung der Aktivierungswärme und ihre Beziehung zu den Adsorptionswärmen, denen jede Theorie der Katalyse Rechnung zu tragen hat, was aber bisher in den wenigsten Fällen geschehen ist.

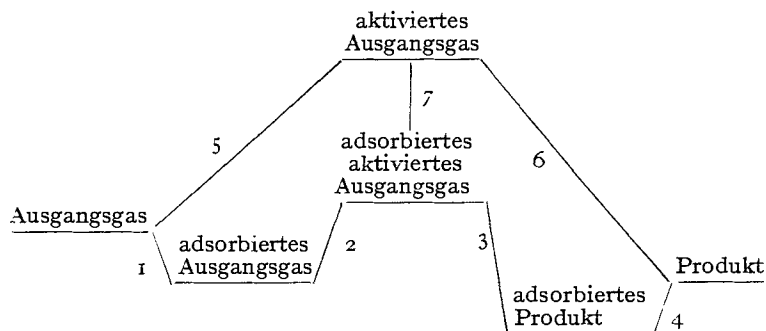
### Die Aktivierungswärme.

Was nun die *experimentelle Bestimmung der Aktivierungswärme* anlangt, die die experimentelle Grundlage aller hierhergehörigen Betrachtungen bilden sollte, so ist sie bisher, wie auch bei homogenen Reaktionen, lediglich auf Grund der ARRHENIUSSchen Gleichung möglich:

$$k = \text{const} \cdot e^{-q/RT}, \quad \text{bzw.} \quad \frac{d \ln k}{dT} = q/RT^2.$$

Da „const“ a priori unbekannt ist, ist man also auf die zweite Form dieser Beziehung angewiesen, d. h. die Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeitskonstanten. Wollen wir es dabei mit der *wahren* Aktivierungswärme zu tun haben, d. h. dem kritischen Energiezuwachs, den die *adsorbierten* Molekeln benötigen, um zu reagieren, so muß das  $k$  unserer obigen kinetischen Gleichungen für sich allein betrachtet werden, losgelöst von den  $b$ -Konstanten der Adsorptionen, die ja, wie wir sahen, selbst Temperaturkoeffizienten haben. Die Aufgabe einer physikalischen Deutung der katalytischen Beschleunigung reduziert sich dann zu der Aufgabe, die so gewonnenen Aktivierungswärmen mit anderweitigen physikalischen Daten quantitativ zu verknüpfen. POLANYI (114) ist wohl der erste gewesen, der einen solchen Versuch,

und zwar für die Knallgasvereinigung an Porzellan erfolgreich gemacht hat. Aus dem einfachen Kreisprozeß:



- 5—6 Reaktionswärme,
- 2—3 Reaktionswärme im Adsorbat,
- 1 Adsorptionswärme des Ausgangsgases,
- 4 Adsorptionswärme des Produkts,
- 5 homogene Aktivierungswärme,
- 2 wahre heterogene Aktivierungswärme,
- 7 Adsorptionswärme des aktivierten Zustandes,

folgt die einzige in dieser Hinsicht sichere Aussage, daß die Erniedrigung der Aktivierungswärme, von sekundären Adsorptionseffekten abgesehen, in der *Adsorptionswärme des aktivierten Zustandes* zu suchen ist<sup>1</sup>.

Jede speziellere Auffassung des Mechanismus der Kontaktaktivierung muß diesem allgemeinen Gesichtspunkt untergeordnet sein, wenn sie wertvoll sein soll. (So muß die Annahme, daß der adsorbierte Wasserstoff an Metallen ionisiert ist, so ausgesprochen werden: Die freiwerdende Wärme beim Übergang von Elektronen und Protonen in die Oberfläche ist so groß, daß adsorbierter Wasserstoff mit sehr geringem Energieaufwand und darum fast völlig in diese Bestandteile gespalten wird.)

Wendet man diese Betrachtungsweise auf die Synthese von Helium aus Wasserstoff an (69, 70), so ergibt sich folgendes: Die Kernsynthese ist eine zwar exotherme Reaktion, die aber sicher wegen der zunächst zu überwindenden elektrostatischen Abstoßung der Kerne bei sehr geringen Abständen eine ausnehmend große Aktivierungswärme — man kann die Größenordnung  $10^{10}$  cal schätzen — haben wird. Die Adsorption des aktivierten Zustandes — der zusammengepreßten Kerne — wird als eine Funktion des Elektronengebäudes eine Wärmetönung von höchstens  $10^6$  cal hervorbringen, die Erniedrigung der gewaltigen Ak-

<sup>1</sup> PALMER (151) weist mit Recht darauf hin, daß die Adsorptionswärme des Ausgangsstoffes allein noch nicht seine Aktivierung deutet, da ja das Adsorbat in jedem Falle *energieärmer* ist. Es muß der zu überschreitende Energieberg erniedrigt werden, was eine Angelegenheit des Gipfelzustandes ist.

tivierungswärme durch Adsorption hier also ganz verschwindend sein. Damit steht das experimentelle Resultat in Einklang.

POLANYI spezialisiert seine Theorie dann für praktische Anwendung noch durch spezielle Annahmen. Gewissen Theorien der Reaktionsgeschwindigkeit im homogenen System folgend (HERZFELD, POLANYI) nimmt er als aktivierten Zustand freie Atome an, und für deren Adsorptionswärme erhält er aus seiner Potentialtheorie den als Überschlagswert allgemeingültigen Wert von 25000 cal/Grammatom. Auf diese Weise kann für jede Reaktion die Erniedrigung der Aktivierungswärme überschlagsweise vorausberechnet werden. POLANYI selbst führt eine solche Rechnung für die Knallgasvereinigung durch und zeigt, daß die errechnete Beschleunigung etwa der experimentellen entspricht. SCHWAB und PIETSCH (87) wenden diese Theorie auf die heterogene Methanspaltung an. Hier läßt sich die homogene Reaktion zwar nicht direkt messen, aber aus der bekannten Energie der C-H-Bindung ist ihre Aktivierungswärme zu 369000 cal abschätzbar, ein Wert, der durch Spaltung mit langsamen Elektronen (SCHWAB und PIETSCH [87], PIETSCH und WILCKE [134]) bestätigt wird. Die Rechnung nach dem gekennzeichneten Schema führt zu einer Erniedrigung, die der gemessenen heterogenen Aktivierungswärme von 55000 bis 59000 cal ungefähr gerecht wird, wenn man die hohe Adsorptions- (= Kondensations-)wärme des Kohlenstoffatoms berücksichtigt.

Die spezielleren Annahmen und Zahlenwerte sind sicher nicht allgemeingültig. Aber das Prinzip erfährt noch weitere Bestätigungen. So diskutiert TAYLOR (3) unter Zugrundelegung einer aus Messungen extrapolierten ersten Adsorptionswärme für das Wasserstoffatom von 53000 cal den heterogenen HJ-Zerfall an Platin und kommt hier zu ähnlichen Ergebnissen. Beim Zerfall des Ammoniaks nimmt er jedoch bereits einen anderen Mechanismus, als die völlige Dissoziation in die Atome an, da hier nicht, wie im Falle des Methans, die große Sublimationswärme des Zentralatoms zur Verfügung steht (SCHWAB [11]). Jedoch ist dieser Fall nicht gerade der einfachste, wie wir bereits an seiner verschiedenartigen Kinetik gesehen haben, und daher zu derartiger Diskussion vorläufig weniger geeignet, als gewisse einfachere Fälle.

Mit der *Theorie* der einfacheren Fälle wollen wir uns noch kurz befassen. Wie schon angedeutet, liegt die Komplikation häufig darin, daß in der kinetischen Endgleichung das  $k$  noch mit Adsorptionskoeffizienten verbunden auftritt. Nur im Falle einer Reaktion nullter Ordnung, also Fall I 1c, kommt das in Fortfall, da dann die Adsorption bei allen Temperaturen und Drucken (im Bereich der Gültigkeit dieses Mechanismus natürlich) vollständig, also konstant ist. Von diesem Typus kennt man die Aktivierungswärme für den Jodwasserstoffzerfall an Gold (93) zu 25000 cal und die des Ammoniakzerfalls an Wolfram bei hohen Drucken (92) zu 39000 cal. Es ist bemerkenswert, daß die Aktivierungswärme der ersten Re-



aktion in homogener Phase dagegen 44000 cal, die der zweiten ihrer unmeßbar geringen Geschwindigkeit wegen sicher mehr als 90000 cal beträgt. Ein direkter Schluß auf die Adsorptionswärme des aktiven Zustandes ist jedoch nicht möglich, da der Mechanismus in beiden Fällen durch den Katalysator vom bimolekularen zum monomolekularen wird, nach HINSHELWOOD (93) an sich ein Grund zu einer Verminderung der Aktivierungswärme.

In allen anderen Fällen ist die aus dem Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeit (etwa, wie leider vielfach üblich, der Anfangsgeschwindigkeit) entnommene „scheinbare“ Aktivierungswärme in gesetzmäßiger Weise von der wahren verschieden wegen der Adsorptionswärmen. POLANYI (l. c.) hat dem bereits teilweise Rechnung getragen. Exakt diskutiert diesen Sachverhalt unter Benutzung der monomolekularen Adsorptionstheorie HINSHELWOOD (21, S. 164 ff.), wenigstens für zwei Spezialfälle.

Für die ungehemmte Reaktion eines schwach adsorbierten Gases, die also nach monomolekularem Schema abläuft, (Fall I 1a) ist nach S. 293:

$$k_{\text{beob}} = k_{\text{wahr}} \cdot b,$$

woraus für die scheinbare Aktivierungswärme  $q'$  folgt:

$$q' = q - \lambda,$$

d. h., sie ist gleich der wahren Aktivierungswärme der Reaktion im Adsorbat, vermindert um die Adsorptionswärme des Ausgangsstoffes. So beträgt die Aktivierungswärme des soeben an Gold betrachteten Jodwasserstoffzerfalls an Platin, wo er nach erster Ordnung verläuft, nur noch 13700 cal, ein Unterschied gegen den ersten Fall, den man wohl (von einer eventuell veränderten Adsorptionswärme des aktiven Zustandes an beiden Metallen abgesehen) der Adsorptionswärme des Ausgangsstoffes zuschreiben darf.

Der andere von HINSHELWOOD in dieser Hinsicht berücksichtigte Fall ist I 2b, also die Reaktion eines schwach adsorbierten Gases bei starker Adsorption des Produktes. Hier wird nach S. 295:

$$k_{\text{beob}} = k_{\text{wahr}} \cdot b_A/b_B,$$

und daher:

$$q' = q - \lambda + \lambda',$$

die scheinbare Aktivierungswärme ist gleich der wahren vermindert um die Adsorptionswärme des Ausgangsgases und vermehrt um die des Produktes. (Das kann nach POLANYI auch so aufgefaßt werden, daß die Brutto- [scheinbare] Aktivierungswärme auch noch die Desorption des Produktes übernehmen muß.) Hierher gehört, wie wir sahen, der Ammoniakzerfall bei hohen Drucken an Platin, der denn auch die beträchtlich erhöhte Aktivierungswärme von 140000 cal aufweist (92). Von besonderem Interesse ist hier die Reaktion von Äthylen mit Wasserstoff

an Kupfer, weil das der einzige Fall ist, wo die gehemmte und die ungehemmte Reaktion an gleichem Katalysator gemessen wurden und zahlenmäßig vergleichbar sind. Im Gebiet der tiefen Temperaturen, wo Äthylen hemmt, beträgt die Aktivierungswärme im Mittel 13400 cal, bei 100°, wo die Reaktion äthylenunabhängig wird, nur noch 12200 cal, weil hier das additive Glied  $\lambda'$  entfällt. (PEASE und HARRIS [152]).

Während in den bisherigen Fällen die scheinbare Aktivierungswärme immer einfach die Differenz zweier unbekannter Größen darstellt, liegt dies in den auf den ersten Blick verwickelteren Fällen mittlerer Adsorption klarer, da hier die  $k$  und  $b$  aus der genügenden Zahl von Messungen *einzelnen bestimmbar* und damit Aktivierungswärme und Adsorptionswärme getrennt zugänglich sind. Leider ist von dieser aussichtsreichen Möglichkeit noch kein umfangreicher Gebrauch gemacht worden. Insbesondere ist der Zerfall von  $N_2O$  an Platin (94) dieser Berechnungsweise ohne weiteres zugänglich. Der Zahlenwert der wahren Aktivierungswärme sowie der Adsorptionswärme des hemmenden Gases gewönne natürlich erst Bedeutung durch Vergleiche mit anderen Reaktionen. Jedenfalls sind die so erhaltenen wahren Aktivierungswärmen deutlich verschieden von den aus dem Temperaturkoeffizienten der Anfangs- oder mittleren Geschwindigkeiten erhaltenen komplizierten Größen, wie solche für eine ganze Reihe von Reaktionen bekannt sind (94, 54, 95, 101, 42).

Solche Temperaturkoeffizienten sind gewöhnlich mit der Größe des Umsatzes und dem Mischungsverhältnis des Gases veränderlich (siehe z. B. [94]), da in ihrer Formel, wie man sich leicht überzeugt, nicht nur Adsorptionswärmen, sondern auch die Partialdrucke selbst vorkommen. Im Falle I 2 d (Hemmung durch zwei stark adsorbierte Produkte) läßt sich auch zeigen, daß die aus der für stöchiometrisches Gas geltenden Bruttokonstanten nach Typ I 2 b ordnungsgemäß berechnete scheinbare Aktivierungswärme ihrerseits temperaturabhängig sein muß (SCHWAB [11]), da sie noch die Adsorptionskoeffizienten explizite enthält.

Auch von nicht reagierenden Zusätzen (Verdünnungsmitteln) kann der Temperaturkoeffizient abhängig werden, wenn diese in geeigneter Form mit ihrer Adsorption die freie Oberfläche beeinflussen. Das finden z. B. experimentell ELÖD und BANHOLZER (97) am Ammoniakzerfall, theoretisch zeigt CONSTABLE (74), daß eine Erhöhung resultiert, wenn die Adsorptionswärme des Verdünnungsmittels größer ist, als die des reagierenden Gases, und umgekehrt.

Dagegen ändert eine bleibende Vergiftung (siehe diese) eines Teiles der Oberfläche den Temperaturkoeffizienten an der restlichen aktiven Oberfläche nicht (CONSTABLE [113]), ein weiteres Zeichen dafür, daß für eine bestimmte Reaktion nur eine bestimmte Sorte von Oberflächenteilen wirksam ist. Gegenteilige Befunde desselben Autors (153) (temperaturabhängiger Temperaturkoeffizient) dürften sich in dem oben (S. 311) gekennzeichneten Sinne ebensowohl als vorgetäuscht deuten lassen. Da-

gegen ist die Vorbehandlung des Katalysators (Kupfer) in gewissen Fällen, wo sie, wie die Ammoniakbehandlung nach Oxydation, neue aktivere Stellen schafft, von Einfluß auf die Aktivierungswärme (CONSTABLE [154]), in anderen Fällen — Wasserstoffbehandlung — vergrößert sie nur quantitativ die Oberfläche und läßt die Aktivierungswärme un geändert (CONSTABLE [155]).

Von Wichtigkeit ist noch die Untersuchung der Aktivierungswärme selektiver Katalysen (siehe diese). Sowohl die Dehydrierung und Dehydratisierung von Alkohol (HOOVER und RIDEAL [15]), als die Dehydrierung und Isomerisierung von Allylalkohol (CONSTABLE [120]) zeigen, daß die Aktivierung für jede der beiden Einzelreaktionen verschieden ist, so daß sie mit Sicherheit nicht über denselben aktiven Zustand laufen, sondern wahrscheinlich an verschiedenen Oberflächenteilen. (Allerdings kann, wenn, wie im ersten Falle, die eine der beiden Reaktionen eine Selbsthemmung erfährt, die Selektivität und die Verschiedenheit der Aktivierungswärme auch hierauf beruhen, jedoch sind gerade dann verschiedene Oberflächenteile Bedingung.)

Zum Schluß sei noch eine Reaktion erwähnt, freilich eine nicht eigentlich katalytische, in der es anscheinend gelungen ist, die gemessene Aktivierungswärme durch individuelle physikalische Daten der Reaktionsteilnehmer zu deuten. Es handelt sich um die Bildung von Lithiumnitrid  $Li_3N$  aus gasförmigem Stickstoff und festem Lithium. Die Aktivierungswärme für den Elementarvorgang von 16400 cal ist fast genau gleich einem Schwingungsquant der Stickstoffmolekel und den sechs Schwingungsquanten der zugehörigen Lithiumatome. Bei dieser Reaktion (FRANKENBURGER [156]) kommt eine Erniedrigung durch Adsorption nicht in Frage, da es sich nicht um eine eigentliche Katalyse handelt. Im allgemeinen Falle ist eine solche Zurückführung bisher noch kaum gelungen (siehe S. 309), jedoch haben wir in den gezeigten Beziehungen die Mittel in der Hand, durch eine große Zahl von vergleichbaren Messungen diese zu beginnen.

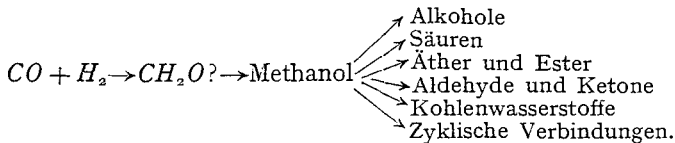
### Selektive Katalyse.

Die Erscheinung, daß ein Katalysator von verschiedenen möglichen Reaktionen der gleichen Ausgangsgase unter Umständen andere beschleunigt, als irgendein anderer Katalysator, ist nicht einfach durch eine Aktivierungserleichterung durch Adsorption allein zu erklären und hat daher stark zu unserer Kenntnis von den Eigenschaften der Oberfläche selbst beigetragen. Zudem besitzt gerade dieser Erscheinungskomplex heute so überragende wirtschaftliche Bedeutung, daß er schon aus diesem Grunde reichlich bearbeitet wurde.

Zunächst ist klar, daß für Vorgänge, die ein stabiles Gleichgewicht erreichen, eine selektive Einwirkung des Katalysators auf dieses Gleichgewicht nicht möglich ist. Bei 1500° wird man, da sich gleich der sta-

bilste Zustand herstellt, aus Ammoniak und Sauerstoff stets Stickstoff und Wasser erhalten, ganz unabhängig davon, welche Kontaksubstanzen man benutzt. Dagegen werden bei tieferen Temperaturen, wie wir noch sehen werden, einzelne Teilreaktionen dieses Vorganges stärker beschleunigt als andere, und so bleibt der Prozeß bei einem metastabilen Zustand stehen, dessen Konzentrationen, z. B. an Stickoxyd, nun von dem für jeden Katalysator charakteristischen Verhältnis der Beschleunigungen abhängen. Also: nur bei Reaktionen, die vor Erreichung des Gleichgewichtes unterbrochen werden, hat der Katalysator einen Einfluß auf die Zusammensetzung der Produkte (SWIETOSLAWSKY [65]).

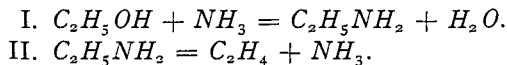
Es ist zweckmäßig, hier zwei verschiedene Wirkungsweisen in diesem Rahmen zu unterscheiden (MITTASCH [66]). Die Auswahl der zu beschleunigenden Reaktionswege durch den Katalysator kann einmal eine solche aus einer Folge von *Stufenreaktionen* sein, wie in dem oben herangezogenen Beispiel. Zweitens aber kann es sich um die Auswahl aus einer Gruppe von parallelen *Nebenreaktionen* handeln, wie bei der Dehydratisierung bzw. Dehydrierung von Alkohol. Bei komplizierteren Schemen ist auch beides nebeneinander an verschiedenen Katalysatoren möglich. So gibt MITTASCH (l. c.) für die Synthese organischer Körper aus Wassergas folgendes allgemeine Schema an:



Der Katalysator beschleunigt entweder die zum Methanol führende Reaktion und unterdrückt die Folgereaktionen, oder er beschleunigt auch unter diesen noch die eine oder andere. Spezielleres über diese Möglichkeiten geben F. FISCHER, TROPSCH und verschiedene Mitarbeiter (157).

#### Folgereaktionen.

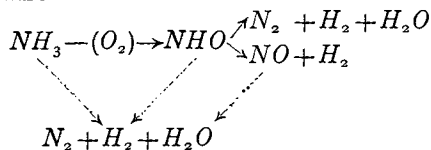
Wenn wir zunächst die *Folgereaktionsauswahl* betrachten, so ist hier besonders charakteristisch für den obigen Gedankengang die Synthese von Äthylamin aus Alkohol und Ammoniak, die von DORRELL (158) studiert wurde. Das Reaktionsschema ist:



An Aluminiumoxyd verläuft nun I rascher als II, so daß das Zwischenprodukt der Reaktion, die in brutto einfach eine Dehydratisierung ist, gefaßt werden kann. Vergrößert man aber die Verweilzeit der Gase am Katalysator, so daß auch II Zeit zur Einstellung findet, so sinkt die Ausbeute an Äthylamin, ganz im Gegensatz zu einfach verlaufenden Reaktionen. Es ist wahrscheinlich, daß diese Bevorzugung von I auf

der starken Adsorption von  $NH_3$  beruht, die festgestellt wurde und möglicherweise II durch eine Hemmung unterdrückt. Dieser Gesichtspunkt der „Partialvergiftung“ (MITTASCH) wird uns nochmals begegnen.

Sehr eingehend wurde wegen ihrer technischen Bedeutung die Verbrennung von Ammoniak zu Stickoxyd am Kontakt untersucht, und zwar besonders von ANDRUSSOW in einer Reihe von Arbeiten (159). Hinsichtlich der Verweilzeit (reziproke Strömungsgeschwindigkeit) liegen die Verhältnisse hier ganz ähnlich, wie im soeben betrachteten Fall, indem das erwünschte Zwischenprodukt  $NO$  bei gegebener Temperatur mit geringer werdenden Strömungsgeschwindigkeiten abnimmt, weil dann erst der weniger gut katalysierte Zerfall des Ammoniaks (und verschiedener Zwischenprodukte) zu elementarem Stickstoff und Wasserstoff sich einstellt. Daß hier auch ein *Temperaturoptimum* besteht, liegt daran, daß bei höherer Temperatur die Selektivität des Katalysators aufhört, indem er nun bekanntermaßen auch die Bildung elementaren Stickstoffs aus sämtlichen vorhandenen Stoffen beschleunigt. Die gesamten Messungen führen ANDRUSSOW sowie BODENSTEIN (160) zu einem Schema, in dem auch homogene Zerfallsreaktionen auftreten. Es enthält als wesentlich das Auftreten eines instabilen Zwischenkörpers  $HNO$  (Nitroxyl), der am Katalysator entweder erwünscht oder unerwünscht zerfällt, so daß die Auswahl aus Folgereaktionen eigentlich in eine solche aus Parallelreaktionen aufgelöst wird:



Die punktierten Linien bedeuten homogene Reaktionen.

Eine vollständige und unabhängige Bestätigung dieser Messungen liefern SHUN ICHI und UCHIDA (161). Sie erhalten quantitative Übereinstimmung mit einer ganz einfachen Theorie ohne Zwischenprodukt, in der allerdings unmöglich hochmolekulare Einzelreaktionen auftreten. In solchen Fällen sind bekanntlich Zwischenstoffe nicht zu vermeiden. Über die Art dieser Zwischenstoffe hat sich aber, da sie nur indirekt zu erschließen ist, eine lebhafte Debatte erhoben. PARTINGTON (162) schlägt, da Nitroxyl auch das fehlende Stickstoffoxydul liefern sollte, statt dessen Nitrohydroxylamsäure  $O_2N-NHOH$  vor, später (163) aber an ihrer Statt wieder die Molekel  $NH$ . Mit dieser schließt er sich RASCHIG (164) an, der den geforderten Zerfall von Nitroxyl in Stickoxyd und Wasserstoff ebenfalls ablehnt. BODENSTEIN (165) teilt jedoch neuerdings mit, daß neuere Versuche die ursprüngliche Theorie bestätigen. Es sei noch erwähnt, daß DECARRIÈRE (166) ganz ähnliche Ergebnisse auch an *Pt-Pd*-Legierungen findet.

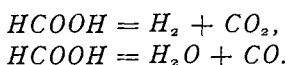
Eine Reaktion, die einen ganz analogen Verlauf mit den gleichen Kur-

ven und jedenfalls auch den gleichen Zwischenstoffen nimmt, ist, wie ANDRUSSOW (159) zeigt, die von HARA und SINOZAKI (167) untersuchte katalytische Verbrennung von Cyanwasserstoffgas.

### Nebenreaktionen.

Die starke Belastung durch solche kinetischen Komplikationen fällt meist weg, wenn es sich um eine *Auswahl aus Parallelreaktionen* handelt. Deshalb dürfte wohl deren Untersuchung das eigentliche Problem der Selektivität stärker fördern. Es seien zunächst einige Einzelfälle genannt. STOCK und WUSTROW (168) betrachten den neben der gewöhnlichen Spaltung in  $CO + Cl_2$  noch möglichen Zerfall des Phosgens in  $CO_2 + CCl_4$ , der bei  $500^\circ$  zu 83 vH erfolgt sein sollte. An gewissen Katalysatoren wird er, der sonst nicht beobachtbar ist, tatsächlich, wenn auch geringfügig, selektiv beschleunigt, und zwar an Kohle, Aluminiumverbindungen und Kieselsäure. — ELÖD und NEDELMANN (169) erhalten aus Kohlenwasserstoffen und Stickoxyd je nach dem Katalysator Ammoniak, Cyanwasserstoff oder Polymere. — CHAKRAVARTY und GHOSH (170) zeigen, daß aus den oben (S. 313) betrachteten Wassergasreaktionen nickelbeladene Zuckerkohle einzig die Methanbildung auswählt. — Nach APPLEBYE und LANYON (171) führt die Oxydation von Ammoniumsulfiddampf ( $NH_3 + H_2S$ ) an Eisen- und Aluminiumoxyd zu Sulfit und Sulfat, an Pyrit aber zu Schwefel, Stickstoff und Wasser. Der Mechanismus ist zweifellos, wie meist bei den Säuren des Schwefels, kinetisch unübersichtlich.

Anders ist dies bei den nun folgenden Fällen. Ameisensäure zerfällt an Glas monomolekular in zwei Richtungen (HINSHELWOOD, HARTLEY und TOPLEY [172]), deren Geschwindigkeiten und (scheinbare) Aktivierungswärmen bekannt sind:



Bei  $280^\circ$  sind beide Geschwindigkeiten einander gleich, jedoch sind die Aktivierungswärmen wie 7 : 4 verschieden. Besteht nun für die Reaktionsgeschwindigkeit in Adsorbaten, wenigstens des gleichen Stoffs am gleichen Adsorbens, eine ähnlich universelle Beziehung

$$k = \text{const} \cdot e^{-q/RT},$$

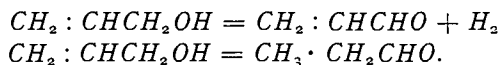
wie sie für homogene monomolekulare Reaktionen (freilich vergeblich!) vermutet wird, so ist dies Resultat nicht ohne weiteres zu verstehen. Vielmehr müßte man bei gleicher Geschwindigkeit gleiche Temperaturkoeffizienten erwarten.

Es gibt zwei Möglichkeiten der Deutung (HINSHELWOOD [21], S. 171): Erstens die Annahme, daß es sich gar nicht um die gleiche adsorbierte Schicht handelt, daß vielmehr an zwei verschiedenen Gebieten der Oberfläche, deren jedes zu einer der beiden Reaktionen gehört, die Ad-

sorption ganz verschieden ist, so daß dieser die Unterschiede zuzuschreiben sind. Oder aber die Frage liegt ähnlich wie bei der homogenen Reaktion, daß nämlich der Erfolg eines Stoßes noch von spezifischen, *nicht-energetischen* Faktoren abhängt, so daß die Beziehung gar nicht gilt.

Dann hängt es von unbekanntem „Phasenbedingungen“ ab, ob die adsorbierte Molekel bis zu der höheren Aktivierungswärme aufgeschaukelt werden kann, oder ob sie schon bei der niederen reagiert.

Diese zweite Deutung ist noch möglich bei der Dehydrogenisierung und Isomerisierung von Allylalkohol (CONSTABLE [120]):



Hier hat sogar die raschere Reaktion, wie erwünscht, den kleineren Temperaturkoeffizienten. Da überdies die Adsorption wohl immer an der Hydroxylgruppe erfolgt, wäre es gut denkbar, daß es hier von derartigen Phasenbedingungen abhängt, ob nur sie oder auch die benachbarte Doppelbindung beeinflußt wird.

Es ist aber nicht zu vergessen, daß auch in diesem Falle die erste Deutung, die der Reaktion an verschiedenartigen Bezirken, ebenso anwendbar bleibt. Überdies gibt es eine Reihe von anderen Erfahrungen, die sehr zugunsten dieser Annahme sprechen. So finden ADKINS und LAZIER (173) an Zinkoxyd, BISCHOFF und ADKINS (174) an Titanoxyd, daß das Verhältnis von Dehydratisierung zu Dehydrogenisierung von Alkoholen sehr stark von den Herstellungsbedingungen des Katalysators abhängt, so daß die nichtenergetischen Bedingungen wohl solche der adsorbierenden Unterlage sein dürften, am besten die verschiedene Beschaffenheit ihrer Bezirke. Dafür spricht auch der Befund von HURST und RIDEAL (175), daß das Verhältnis aus einer Mischung verbrennenden Wasserstoffs und Kohlenoxyds mit einer Verstärkung (siehe diese), d. h. qualitativen Änderung der Oberfläche sich ändert.

Stark in dieser Richtung liegt eine Untersuchung von HOOVER und RIDEAL (15), die für die beiden Alkoholreaktionen an Thoriumoxyd nicht nur verschiedenen Temperaturkoeffizienten feststellen, sondern auch die Dehydratisierung mit  $H_2O$ ,  $CH_3CHO$ ,  $CHCl_3$  *selektiv vergiften* können. Bei nichtparallelen Reaktionen ist nämlich die Unterschiedlichkeit der Oberfläche mehrfach durch *Vergiftung* erwiesen. Ein Nickelkatalysator kann nach KUBOTA und YOSHIKAWA (176) durch verschiedene Gifte stufenweise die Fähigkeit zur Kernhydrierung, Doppelbindungshydrierung und Nitroreduktion verlieren. Ebenso stellen RIDEAL und WRIGHT (177) an Kohle drei verschiedene Oberflächensorten fest.

Durch welche Eigenschaften können sich nun die Bezirke eines Selektivkatalysators unterscheiden? Auch hierüber scheinen HOOVER und RIDEAL (15) eine Antwort beigebracht zu haben, und zwar durch die überhaupt aussichtsvolle Methode der Untersuchung im Gebiet kleiner

Drucke. Beim Übergang zu diesen steigt nämlich das Verhältnis  $C_2H_4 : H_2$  stark an, ohne daß der Katalysator verändert wurde. Es läßt sich schließen, daß das Produkt der einen Reaktion, das Äthylen, diese stark hemmt, und daß diese Hemmung bei geringen Drucken wegen der fallenden Adsorption zurückgeht. Für eine solche Selbsthemmung spricht auch, daß Chloroform in kleinen Mengen die Äthylenreaktion begünstigt, indem es das Äthylen verdrängt, bevor es sie bei größerem Zusatz durch Alkoholverdrängung in der besprochenen Weise vergiftet.

Man darf wohl mit TAYLOR (3) diesen Gesichtspunkt verallgemeinern und die selektive Aktivität eines Katalysators überhaupt durch eine selektive Adsorption aus Gasgemischen deuten, zumal wir solche selektiven Adsorptionen an Teilbezirken ja bereits kennen (siehe S. 286). So läßt sich die Tatsache, daß die Methanbildung aus  $CO + 3H_2$  an Nickel gut, an Kupfer nicht verläuft, gut so erklären, daß an Kupfer, wie bekannt ist, das vergiftende  $CO$  stark adsorbiert wird. Auch für die Auswahl aus Folgereaktionen ist dieser Gesichtspunkt brauchbar, indem eine „protective poisoning“ ein Zwischenprodukt stabilisieren kann (z. B. ARMSTRONG und HILDITCH [178]).

Daß daneben, insbesondere in Fällen hoher Spezifität in der organischen Chemie, oft die Annahme definierter Zwischenverbindungen nützlich ist, wie das SABATIER (117) und HARA (179) betonen, bedeutet nichts als eine Spezialisierung der selektiven Adsorption auf eine Adsorption durch chemische Kräfte.

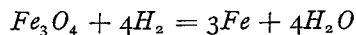
### Vergiftung.

Unter dem Begriff der „Vergiftung“ eines Katalysators faßt man alle die Erscheinungen zusammen, bei denen die Anwesenheit irgendeines Stoffes im System bewirkt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit geringer ist, als in seiner Abwesenheit. Man unterscheidet dabei zweckmäßig (z. B. TAYLOR und RIDEAL [20], S. 127 ff.) die bleibende von der vorübergehenden Vergiftung. Eine bleibende Vergiftung, d. h. eine solche, die nach Entfernung des Giftes aus dem Reaktionsgemisch nicht wieder zurückgeht, bewirken z. B. flüchtige Siliziumverbindungen an Ammoniakatalysatoren, Schwefelverbindungen an Eisen für die Ammoniaksynthese, an Nickel für Hydrierungen. Vorübergehende Vergiftungen dagegen verschwinden wieder, wenn man mit giftfreien Gasen zu arbeiten beginnt, indem nämlich nun das Gift den Katalysator wieder verläßt, ohne daß er sich verändert hat. Hierher gehört die schon von FARADAY studierte Vergiftung der Knallgasvereinigung an Platin durch Kohlenoxyd, ferner die Giftwirkung von Sauerstoff und seinen Verbindungen auf den Ammoniakzerfall. Vor allem sind als vorübergehende Vergiftungen alle die Fälle zu bezeichnen, die wir im zweiten Abschnitt kennen gelernt haben, in denen ein *Reaktionsprodukt* nach Maßgabe seiner Menge die Reaktion hemmt, in der es entsteht.



Die *bleibende Vergiftung* wird meist darin bestehen, daß das Gift mit dem Katalysator eine Verbindung bildet, die ihn oberflächlich mit einer nicht katalysierenden Haut überzieht. So ist es zu erklären, daß an Nickel und Kupfer die Geschwindigkeit der Knallgaskatalyse in dem Augenblick abrupt fast auf Null sinkt, in dem die Oxydhaut das Metall völlig überzieht (BENTON und EMMET [180], LARSON und SMITH [181], siehe auch weiter unten). Für dieselbe Reaktion an Silber und Gold konnten CHAPMAN, RAMSBOTTOM und TROTMAN (182) diese Auffassung direkt bestätigen, indem sie beim Abpumpen des vergiftenden Sauerstoffs ein Ansteigen der Aktivität unterhalb eines ganz bestimmten Sauerstoffdruckes (Dissoziationsdruck des Oxyds; Größenordnung 0,001 mm Hg) beobachteten.

Soweit es sich um Gleichgewichte handelt, können auch *vorübergehende Vergiftungen* auf chemische Verbindungsbildung zurückgehen. Das ist, wie neuere Arbeiten zeigen, der Fall bei der Hemmung des Ammoniakzerfalls durch Wasserdampf, Sauerstoff, Kohlenoxyd, die einen der Kokerei höchst erwünschten Vorgang darstellt. In der reduzierenden Atmosphäre des Ammoniaks bilden alle diese Stoffe sofort Wasser, so daß wir nur dieses zu betrachten brauchen. A. SCHMIDT (183) konnte nun zeigen, daß die Giftwirkung des Wasserdampfes auf Eisenkatalysatoren gerade unterhalb desjenigen Verhältnisses Wasserdampf : Wasserstoff aufhört, bei dem die Reaktion



beginnt, in der geschriebenen Richtung zu laufen. Damit wird also die Oxydhaut beseitigt. (Analoges gilt auch für die *HCl*-Vergiftung derselben Reaktion.) Ganz analoge Resultate nach etwas abweichender Methode erhielten später ALMQUIST und BLACK (184), die dieselbe Deutung geben. Interessant ist nur, daß an ihren sehr fein verteilten Katalysatoren das Gleichgewicht weiter nach der Oxydseite hin liegt, als bei kompaktem Eisen.

In den meisten Fällen der vorübergehenden Vergiftung aber handelt es sich um eine ganz spezifische und besonders starke *Adsorption des Giftes*, das so die Reaktionspartner von den katalysierenden Teilen der Oberfläche verdrängt, und diese Vorgänge werden uns auch vorwiegend beschäftigen.

Welche Stoffe diese Giftwirkung ausüben, ist dabei nicht nur für verschiedene Katalysatoren, sondern auch für verschiedene Reaktionen verschieden, wie wir ja auf S. 300 bereits für die Selbstvergiftung sahen. So hemmt die Wasserbildung an Eisen-Edelmetall-Legierungen der Wasserstoff, an Nickel-Edelmetall-Legierungen der Sauerstoff (REMY und GÖNNINGEN [185], siehe auch [186]). Wasser vergiftet bzw. hemmt in großen Konzentrationen die Kohlenoxydverbrennung an verschiedenen Katalysatoren (BONE [136], siehe S. 305). Daß Kohlehäutchen, die als Neben-

produkt organischer Reaktionen entstehen, diese hemmen können, hat ZELINSKY mit TUROWA und POLLAK gezeigt (187), während CHARRIOU (188) Tonerde durch adsorbierte Oxyde jeder Art vergiften kann.

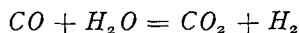
Wenn nun adsorbierte Gifte tatsächlich durch eine Verringerung der für die Adsorption der Reaktionsteilnehmer noch freien Oberfläche wirken, so muß man fordern, daß sie auch deren Adsorption selbst wirklich meßbar beeinflussen. MAXTED (189) hat denn auch als erster, freilich bei Adsorption an Palladiumschwarz aus Lösungen, eine Verminderung der Adsorption konstatiert, die dem Giftgehalt des Schwarzes proportional ist. Im Gas stellten PEASE und STEWART (190) eine verminderte Wasserstoffadsorption an CO-vergiftetem Kupfer fest. Jedoch ist gegen diese, wie gegen viele direkte Adsorptionsmessungen, einzuwenden, daß sie unter Umständen die Okklusion von Gas im Metallinneren mitmessen; hat doch GRIFFIN (191) bei sehr geringen Drucken im letzten Beispiel sogar eine geringe Erhöhung (wegen Adsorption auf der CO-Schicht) gefunden. Einleuchtender, weil nur auf die wirklich katalytisch wirksamen Oberflächenteile beschränkt, wäre daher die Feststellung, daß die Reaktionsgeschwindigkeitsverminderung selbst einer *Adsorptionsisotherme für das Giftgas* gehorcht. Wir erinnern uns aus unserer Übersicht der selbsthemmenden Reaktionen, daß dies denn auch in vielen Fällen so ist. Der erste derartige Fall ist die SO<sub>3</sub>-Hemmung des Kontaktschwefelsäureprozesses nach BODENSTEIN und FINK (107) gewesen. Auch MAXTED (l. c.) stellte ein gleiches in seinem Falle, und zwar gerade Linien (schwache Adsorption) fest. Nach der Arbeit von BURK (41, siehe S. 295) scheint Stickstoffbehandlung eines Molybdändrahtes diesen für den Ammoniakzerfall zu vergiften, und zwar gehorcht hier, wie BURK zeigt, die Geschwindigkeit gut der Gleichung

$$1 - \sigma = \frac{1}{1 + b \cdot p_{N_2}},$$

die die von einem mittelstark adsorbierten Gas freigelassene Fläche bezeichnet (S. 295). Das gleiche Resultat ergibt sich bei Durchrechnung der Zahlen, die PEASE und STEWART (190) für die Geschwindigkeit der Äthylenhydrierung an Kupfer in Gegenwart von Kohlenoxyd als Gift messen, nur daß hier schon fast die Gleichung starker Adsorption:

$$1 - \sigma = \frac{1}{b \cdot p_{CO}}$$

gilt. Auch die Werte von EVANS und NEWTON (192) über die Vergiftung der Wassergasreaktion



an Eisen durch Schwefelwasserstoff, die vorübergehend ist, liefern eine ähnliche Kurve.

Nach Kenntnis dieses Zusammenhanges kann man nun natürlich die

kinetischen Formulierungen für den *Zeitverlauf* der Reaktion bei Giftzufuhr leicht aufstellen. Speziell für den Fall strömenden Gases haben PALMER und CONSTABLE (119, 75) das getan.

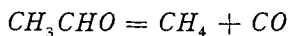
Was den *Temperaturkoeffizienten* der Reaktion am vergifteten Katalysator angeht, so ist zunächst klar, daß eine bleibende Vergiftung, indem sie einfach einen Teil der Oberfläche beseitigt, zwar die Geschwindigkeit selbst, nicht aber den Temperaturkoeffizienten beeinflußt. CONSTABLE (113) hat das an der durch Fuselöle aus unreinem Amylalkohol bleibend vergifteten Dehydrogenisierung von Äthylalkohol bei verschiedenen Vergiftungsgraden direkt nachgewiesen. Anders steht es bei vorübergehender Vergiftung, da hier der freigelassene Teil der Oberfläche selbst sowohl im Falle eines chemischen Gleichgewichtes (S. 318) als eines Adsorptionsgleichgewichtes mit der Temperatur veränderlich ist. Im letzten Falle ist uns die Abhängigkeit bereits bekannt; sie ist dieselbe wie bei gehemmten Reaktionen: Die „scheinbare“ Aktivierungswärme ist gleich der wahren, vermehrt um die Adsorptionswärme des Giftes (siehe auch TAYLOR und RIDEAL [20], S. 140), solange dessen Adsorption stark ist; andernfalls ist die Abhängigkeit verwickelter (S. 311), wie beispielsweise CONSTABLE (74) zeigt (siehe auch S. 311 unten).

Ein genaueres Studium der Vergiftung hat jedoch noch andere Gesichtspunkte geliefert. Wir können sagen, daß wir gerade diesen Erscheinungen wohl die schlüssigsten Beweise für die qualitative *Differenziertheit der Oberflächen* verdanken. Schon MAXTED (l. c.) ist aufgefallen, daß die Verminderung der Adsorption der Reaktionsteilnehmer immer um ein Vielfaches hinter der Verminderung der Geschwindigkeit durch dieselbe Giftmenge zurückbleibt. Dasselbe stellen auch wieder PEASE (99) und PEASE und STEWART (190) fest: Bei GRIFFIN (191) ist dies Mißverhältnis noch krasser. Weist schon diese Tatsache darauf hin, daß für die Reaktion nicht die gesamte Adsorption maßgebend sein kann, sondern nur die an gewissen Teilbezirken, so wird dies noch deutlicher, wenn man die Adsorptionsisotherme des Kohlenoxyds in den Versuchen von PEASE und STEWART genauer betrachtet, wie dies CONSTABLE (193) getan hat. Es zeigt sich dann, daß die Adsorptionskonstante  $b$ , aus der Geschwindigkeitsverminderung berechnet, nicht gleich von Anfang an konstant ist, sondern zunächst einen fallenden Gang aufweist, d. h. das Gift sättigt zunächst Stellen mit ausnehmend starkem Adsorptionsvermögen ab, ehe die Durchschnittsoberfläche (oder deren katalytisch wirksamer Teil, der wieder nur ein Bruchteil der in der  $H_2$ -Adsorption gemessenen ist) mit konstantem  $b$  an die Reihe kommt. Hier sind auch die auf S. 289 besprochenen Messungen der Adsorptionswärme an vergifteten Katalysatoren heranzuziehen, die (mit Ausnahme andersartiger Ergebnisse von BEEBE [52]) aussagen, daß die Vergiftung die Adsorptionswärme unverändert läßt, mit Ausnahme eben der zuerst adsorbierenden Bezirke, an denen, wenn die gegebene Deutung richtig ist, ohne Gift

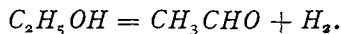
die chemische Aktivierung erfolgt, und die nun völlig ausgeschaltet sind (194, 48, 49).

Als besonders beweisend in diesem Sinne darf die in der hierauf bezüglichen englischen und amerikanischen Literatur nicht beachtete Beobachtung von KÄB (195) im BREDIGSchen Laboratorium angesehen werden, wonach vergiftete Platinmohre, als Wasserstoffelektroden geschaltet, edler sind, als voll katalytisch wirksame, und zwar je nach der Wirksamkeit des Giftes von 3 mV (Gasbeladung) bis zu 200 mV (anorganische Salze). Da sie als Kathoden stets das Potential ihrer unedelsten Stelle zeigen sollten, ist diese Abstufung nur so erklärbar, daß durch Vergiftung Stellen verschiedener Wirksamkeit (Lösungstension) nacheinander ausgeschaltet werden. Daß die Aktivität eines Katalysators durch seine aktiven Bezirke bedingt wird, bestätigen ferner Beobachtungen von ARMSTRONG und HILDITCH (196), wonach für wenig aktive Katalysatoren geringe Giftkonzentrationen die gleiche Wirkung hervorbringen, wie größere an aktiveren Katalysatoren.

Was schon für eine einzelne Reaktion gilt, gilt, wie wir bereits aus den Beobachtungen über Hemmung oder Nichthemmung auf S. 300 schlossen, a fortiori für *verschiedene Reaktionen* am gleichen Katalysator, nämlich, daß sie an ganz *verschiedenen Teilen* der Oberfläche verlaufen können, die qualitativ voneinander verschieden sind, so daß es möglich wird, einen Kontakt partiell für eine bestimmte Reaktion zu vergiften oder ihn „sukzessive zu vergiften“, ein Umstand, der zur Erklärung der selektiven Katalyse herangezogen wurde, und der bisweilen (als „Schutzvergiftung“) die Stabilisierung eines Zwischenproduktes erlaubt. So zeigen ARMSTRONG und HILDITCH (197), daß bei der Dehydrogenisierung von Alkohol Wasserzusatz die Ausbeute an Acetaldehyd erhöht, indem er die Folgereaktion



vergiftet, nicht aber die primäre:



VAVON und HUSON (198) haben diese Erscheinungen zuerst systematisch untersucht, und zwar an organischen Reaktionen. Die bereits erwähnten Versuche von KUBOTA und YOSHIKAWA (176, S. 316) zeigen, daß ein Nickelkatalysator aus mindestens drei Oberflächenarten besteht, von denen die inaktivste, nur Nitrokörper reduzierende, überwiegt, und die auf verschiedene Gifte ansprechen. Analoges zeigten RIDAL und WRIGHT (177) für Kohle. Daß es sich dabei um eine Abstufung der Aktivität handelt, geht daraus hervor, daß auch eine sukzessive Beseitigung durch Hitzebeeinflussung bei der Herstellung (siehe S. 329) möglich ist (SABATIER [199]).

Es ist hauptsächlich TAYLOR (4) gewesen, der aus den angeführten

Tatsachen den Schluß auf die Differenzierung der Oberflächen gezogen, auf andere Erscheinungen erweitert und durch eine spezielle Vorstellung präzisiert hat. Hierüber siehe S. 330.

Es sind noch eine Reihe von Erklärungsversuchen für die Vergiftung vorgebracht worden, die von dem hier eingenommenen Standpunkt abweichen und die wir nur erwähnen wollen:

Verhinderung der „multiplen Adsorption“ (siehe S. 304) als Deutung der sukzessiven Vergiftung (BURK [129]).

Wegschnappen der Aktivierungsenergie durch das Gift (siehe aber S. 307) (MIYAMOTO [148]).

Zerstörung einer das Metallinnere schützenden Oberflächenhaut von Wasser (BOSWELL und BAYLEY [189, 140]).

Koagulation des Katalysators (ARMSTRONG und HILDITCH [200]; siehe hierzu TAYLOR und RIDEAL [20], S. 129).

Bildung einer intermediären Verbindung zwischen dem Gift und einem Reaktionsteilnehmer (MOUREAU und DUFRAISSE [201]).

Alle diese Erscheinungen mögen in einzelnen Fällen auftreten; keine von ihnen ist in diesem Maße, wie die Ansicht der Adsorptionsverdrängung von Oberflächen verschiedener katalytischer Wirksamkeit, imstande, den *gesamten* Erscheinungskomplex zu beherrschen.

### Verstärkung.

Dieser Name sei hier vorgeschlagen für die Erscheinungen, die in der englischen Literatur den Namen „promotor action“, von seiten der

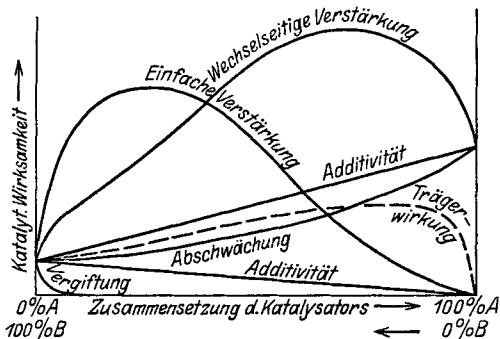


Abb. 4. Mischkatalysatoren.

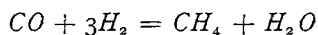
deutschen Industrie (siehe MITTASCH [66]) den Namen „Aktivatoreffekt“ erhalten haben. Es sind das die Fälle, für die PEASE und TAYLOR (202) die Definition geben: „Fälle, in denen eine Mischung von zwei oder mehr Stoffen eine größere katalytische Wirkung auszuüben vermag, als man unter der Annahme erwarten sollte, daß jeder Stoff in der Mischung

unbeeinflusst und entsprechend seiner vorhandenen Menge wirkt.“

Innerhalb dieser sehr weiten Definition sind noch Unterteilungen möglich. TAYLOR und RIDEAL (20, S. 98 ff.) unterscheiden: Verstärkte Katalysatoren, das sind solche, bei denen ein (meist geringer) Zusatz eines an sich inaktiven Körpers die Aktivität erhöht; Mischkatalysatoren, in denen zwei wirksame Körper sich über die Additivität hinaus verstärken (sogenannte „coactivation“, bei MITTASCH „wechselseitige

Aktivierung“); Trägerkatalysatoren, bei denen der wirksame Stoff auf einem unwirksamen verteilt ist (z. B. Platinasbest); geschützte Katalysatoren, das sind kolloide Katalysatoren mit Schutzkolloiden, die für Gasreaktionen nicht in Frage kommen. Die Wirksamkeit dieser verschiedenen Gruppen zeigt MITTASCH (l. c.) in einem instruktiven schematischen Bild, das wir (Abb. 4) wiedergeben.

Die unter diese Begriffe fallenden Einzelreaktionen sind außerordentlich zahlreich, insbesondere ist die technische Anwendung sehr entwickelt; kann man doch sagen, daß alle wichtigen technischen Katalysen heute mit verstärkten Katalysatoren arbeiten. Das, was hierüber in wissenschaftlichen Organen veröffentlicht ist, ist gewiß nur ein bescheidener Ausschnitt aus dem, was Fabriklaboratorien an empirischem Material und Arbeitsregeln kennen. Es wäre daher auch zwecklos, hierüber zuviel Literatur anzugeben. Nur einiges sei mitgeteilt: MITTASCH (l. c.) gibt an, daß Eisen als Ammoniakkatalysator durch zahlreiche Beimengungen metallischer und oxydischer Natur verbessert wird (siehe auch LARSON und BROOKS [203]), Nickel und Kupfer für Hydrierungen durch verschiedene Oxyde, Metalle für die Nitrobenzolreduktion durch Alkalisilikat (O. SCHMIDT). — Das Gleichgewicht



stellt sich rasch ein an nickelhaltiger Zuckerkohle, die noch durch Cerdioxid verstärkt wird (CHAKRAVARTY und GHOSH [170]). — Zinkoxyd und Chromoxyd zeigen für die Methanolsynthese einen starken Mischeffekt (TAYLOR und KISTIAKOWSKY [204]). — Die Methanverbrennung geht an Gemischen von Nickel mit 10 vH Platin rascher, als an jeder der Komponenten, während hier die meisten anderen Stoffpaare sich nur additiv verhalten (YANT und HAWK [205]). — REMY und SCHÄFER erhalten aus manchen Paaren für Knallgas wenig wirksamer Platinmetalle aktive Legierungen (186), wohl bisher der einzige Fall, wo die Verstärkung bei Mischkristallbildung, also *homogener* Mischung, untersucht wurde. — Zahlreiche ältere Beispiele für Verstärkereffekte geben TAYLOR und RIDÉAL (20 S. 98 ff.) an, auch aus der Patentliteratur.

Im folgenden sollen nun die sehr mannigfachen Ursachen besprochen werden, die für derartige Erscheinungen in Frage kommen.

Zunächst ist zu beachten, daß, wie wir noch sehen werden (S. 327f.), ein Katalysator um so aktiver ist, je geringer seine *Korngröße* ist. So kann es sein, daß ein zugesetzter Fremdkörper das Zusammenwachsen der Einzelkristalle bei der Herstellung oder im Gebrauch zu größeren Kristallen verhindert, so daß das verstärkte Produkt einfach eine größere Oberfläche hat. Dafür sprechen z. B. die Beobachtungen von BAXTER (206; eine der ersten Arbeiten über Verstärkung), daß die Gasadsorption unreiner Metalle größer ist, als die der atomgewichtsreinen. Auch ARMSTRONG und HILDITCH (207) deuten die Verstärkung von Hydrie-

rungen an Nickel durch allerlei Zusätze als einfache Oberflächenvergrößerung. Auch W. W. RUSSEL und TAYLOR (208) nehmen unter anderem eine solche Wirkung an (siehe weiter unten). BRAY und DOSS (209), die eine erhebliche Wechselverstärkung von Kupferoxyd und Mangandioxyd, schon nach Zusammenreiben, für die CO-Verbrennung feststellen, finden, daß Mischungen dieser Oxyde eine recht hitzebeständige Aktivität besitzen. Ausschlaggebend ist eine Röntgenuntersuchung von WYCKOFF und CRITTENDEN (210). Die Autoren untersuchten Eisenkatalysatoren für die Ammoniaksynthese, die durch Reduktion von  $Fe_3O_4$  gewonnen werden. Sie stellen fest, daß der Verstärker ( $1K_2O$ ;  $2Al_2O_3$ ), dem Ausgangsmaterial zugesetzt, in diesem das stets im Überschuß vorhandene  $FeO$  durch feste Lösung beseitigt, wie das Verschwinden seines Gitters anzeigt. Damit ist dann nach der Reduktion eine sehr feine Verteilung der Eisenatome in der Kontaktmasse gegeben. Der Verstärker verhindert weiterhin, wie aus der Konstanz der röntgenographischen Linienbreite gefolgert wird, im fertigen Katalysator ein Zusammenwachsen der Teilchen.

Die Oberflächenvergrößerung gegenüber dem reinen Katalysator braucht aber nicht die einzige Folge hiervon zu sein, vielmehr ist die Lage hier ganz analog der bei der Vergiftung, wo auch das Gift die Oberfläche nicht nur quantitativ, sondern auch hinsichtlich ihrer Aktivitätsverteilung, also qualitativ, beeinflusst. So stellen auch bei der Verstärkung W. W. RUSSEL und TAYLOR (208) fest, daß die Vermehrung der Adsorption nur den fünften Teil der Reaktionsbeschleunigung ausmacht, zumal, wenn die Verstärkung noch auf einem Träger erfolgt. Daraus schließen sie, daß der verstärkte Katalysator das Adsorbat an aktiveren Flächenteilen festhält, als der unverstärkte. Für einen solchen Unterschied spricht auch die schon erwähnte Tatsache, daß die verstärkten Eisenkatalysatoren von ALMQUIST und BLACK (184) schon bei geringeren Sauerstoff- (oder Wasser-) Konzentrationen  $Fe_3O_4$  bilden, als kompaktes Eisen, oder das aus Porzellan herausreduzierte von A. SCHMIDT (183). Auch Messungen der Adsorptionswärme an mit Thoroxyd verstärktem und unverstärktem Nickel durch FRYLING (50) sprechen hierfür, indem der Verstärker das auf S. 290 erwähnte Maximum der Adsorptionswärme nach größeren adsorbierten Mengen verschiebt, also die relative Zahl der wirksamen Atome vermehrt. RIDEAL und WRIGHT (177) sowohl, als TAYLOR (4, 3) stellen sich demnach auf den Standpunkt, in der Verstärkerwirkung eine Vermehrung der Kristallflächen, -kanten und -ecken und damit der ungesättigten Metallatome zu sehen.

Es kommt jedoch in diesem Falle noch ein neuer Gesichtspunkt in Betracht, den freilich TAYLOR als in manchen Fällen ebenfalls anwendbar bereits zugibt (3). Wir kennen eine ganze Reihe von Oberflächenreaktionen, die autokatalytisch verlaufen, indem ein in der Oberfläche entstehendes Reaktionsprodukt durch seine sich ständig vergrößernde Grenz-

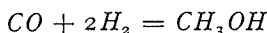
linie gegen die noch unveränderte Oberfläche die Reaktion beschleunigt. Dahin gehört die  $\text{CaCO}_3$ -Dissoziation nach LANGMUIR (211), die  $\text{Ag}_2\text{O}$ -Dissoziation nach LEWIS (212), die  $\text{CuO}$ -Dissoziation nach PEASE und TAYLOR (213) und von neueren Untersuchungen insbesondere die  $\text{NiO}$ -Reduktion durch Wasserstoff nach BENTON und EMMET (180). In sehr eleganter Weise, nämlich durch Bestrahlung eines Quecksilbertropfens mit Jod-Molekularstrahlen und Wachsenlassen eines  $\text{HgJ}_2$ -Kristalls an der Gegenseite, haben neuerdings FELMAN und ADHIKARI (31) im VOLMERschen Institut direkt nachgewiesen, daß auch diese Reaktion nur an der Grenzlinie Quecksilber/Quecksilberjodid stattfindet. Daß auch reine Gasreaktionen, wenn sie nur über eine der genannten Reaktionen als Zwischenstufen laufen, ihren Sitz in solchen Grenzlinien haben, zeigten BENTON und EMMET (214) an der Knallgasvereinigung an Nickel, LARSON und SMITH (181) an Nickel und Kupfer; beide Reaktionen sind zunächst, solange noch eine Oxydhaut infolge des anwesenden Sauerstoffs im Wachsen ist, autokatalytisch, und ihre Geschwindigkeit wird plötzlich fast Null, sobald diese Haut das ganze Metall bedeckt, also keine Grenzlinie mehr besitzt.

So wird man dazu geführt, in den *eindimensionalen Phasengrenzen* zweidimensionaler Phasen Gebiete ganz besonderer Wirksamkeit zu sehen. Gestützt auf die von VOLMER nachgewiesene (VOLMER und ADHIKARI [30]) und berechnete (29) Beweglichkeit der Adsorbate hat CASSEL (215) diesen Gedanken auf die Mehrstoffkatalysatoren ausgedehnt, indem er sich (er besitzt hierin einen Vorläufer in K. A. HOFMANN [216]) vorstellt, daß etwa bei einer Reaktion mit zwei Partnern der eine Bestandteil des Katalysators den ersten Partner, der andere den zweiten adsorbiert und beide Partner dann bei ihrer zweidimensionalen Wärmebewegung an der Grenzlinie der Katalysatorbestandteile zusammenstoßen und reagieren. HINSHELWOOD (21, S. 182) hält es für wünschenswert, mehr Messungen an Reaktionen mit nur *einem* Ausgangsgas zu machen, um diesen Effekt von dem nach seiner Meinung echten Verstärkereffekt zu scheiden. Jedoch ist es sehr wohl denkbar, daß auch in diesem Falle und auch bei Einstoffkatalysatoren der zweidimensionale Stoß auf solche eindimensionalen „Wände“, wie Korngrenzen, Gitterfehler und ähnliches, die Hauptrolle spielt, und daß solche „Wände“ die „aktiven Punkte“ TAYLORS sind. Dann ist auch die große Unabhängigkeit der Geschwindigkeiten von den Gesamtadsorptionen erklärlich.

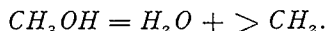
Wenn die Reaktion, bezüglich der der Katalysator verstärkt wird, in Teilreaktionen auflösbar ist, so ist noch eine weitere Möglichkeit zu beachten, die zuerst MEDFORTH (217) vorgeschlagen hat. Die nämlich, daß von einem Mehrstoffkatalysator ein Bestandteil irgendeine notwendige *Folgereaktion beschleunigt*, die der andere nicht beeinflussen kann. So meint er, daß die Reduktion von Kohlenoxyd (und -dioxyd) zu unge-



sättigten Kohlenwasserstoffen deshalb nur an verstärktem Nickel vor sich geht, weil Nickel allein nur die Teilreaktion



beschleunigt, der Zusatzstoff aber die Folgereaktion



Auf diese Weise können zwei Stoffe, deren jeder für eine bestimmte Gesamtreaktion unbrauchbar ist, zusammen einen guten Katalysator abgeben. Hierher gehören auch die beiden soeben erwähnten über Metalloxyde laufenden Knallgasvereinigungen (S. 325), sowie die *CO*-Oxydation an  $MnO_2 + CuO$ , wo HOSKINS und BRAY (55) nachwiesen, daß weder die Adsorptionen, noch deren Geschwindigkeiten verstärkt sind, wohl aber die Reduktion der Oxyde durch *CO*.

Es ist auf diese Weise denkbar, in einem System mit mehreren simultanen Teilreaktionen, wie dem auf S. 313 gegebenen, eine *selektive Verstärkung* durchzuführen. Die großen Erfolge, die gerade bei derartigen Reaktionen mit Mehrstoffkatalysatoren erzielt wurden, beruhen mit großer Wahrscheinlichkeit mit auf diesem Prinzip.

Die Theorien, die sonst noch für die Verstärkung vorgeschlagen wurden, decken sich im allgemeinen mit der Umkehrung der am Schluß des Abschnittes „Vergiftung“ bereits zitierten, wohl weil die dort angeführten Prinzipien rein theoretisch auch hier anwendbar sind. Eine Zusammenstellung älterer Ansichten hierüber gibt TWEEDY (115). Zu beachten ist dagegen die Möglichkeit (ROSENMUND [218, 219]), daß der Verstärker oder der Träger bisweilen als Akzeptor für Gifte oder für Reaktionsprodukte wirken kann.

### Die Aktivität des Katalysators.

In früheren Abschnitten haben wir gesehen, wie die Geschwindigkeit einer katalytischen Gasreaktion in gesetzmäßiger Weise von einer Geschwindigkeitskonstante, den Adsorptionskoeffizienten und der Aktivierungswärme abhängt. Man sollte also meinen, daß es möglich sei, nach Kenntnis dieser Bestimmungsstücke und der Katalysatoroberfläche die Geschwindigkeit für einen bestimmten Fall ihrem Absolutwert nach von vornherein anzugeben.

Das ist nun ganz und gar nicht der Fall, vielmehr kann ein und dieselbe Reaktion an dem gleichen katalytischen Material ganz verschiedene Absolutgeschwindigkeiten besitzen, und nur ihre *Veränderlichkeit* folgt den entwickelten Gesetzen. Der Grund hierfür liegt in der Tatsache, daß ja in den Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante

$$k = a \cdot e^{-q/RT}$$

außer der in günstigen Fällen wohlbekannten Aktivierungswärme noch der Faktor *a* hineinkommt. Dieser besitzt bei homogenen Gasreaktionen,

wenigstens der Theorie nach, eine universelle Form, die bei Wiederholung desselben Experimentes wieder zu derselben Geschwindigkeitskonstanten führt. In unserem Falle aber besteht eine solche Bestimmtheit nicht, vielmehr enthält  $a$ , die sogenannte *Aktivität*, alle möglichen Einflüsse, die den jeweiligen Zustand des Katalysators ausdrücken, seine Vorbehandlung, seine Korngröße, seine elektrischen und magnetischen Eigenschaften, kurz lauter Dinge, die auch bei festgehaltenem Material alle möglichen Werte annehmen können.

Die technische Aufgabe, einen gut wirkenden Kontakt zu schaffen, erschöpft sich somit nicht darin, einen solchen mit geringer Aktivierungswärme zu finden, sondern auch die Aktivität muß möglichst groß gemacht werden. Da diese nun wegen ihres komplizierten Charakters bei weitem nicht in gleicher Weise, wie die anderen Größen, gesetzmäßig erfaßbar ist, wird durch diesen Umstand leider die Lösung dieser wichtigen Aufgabe der exakten Behandlung weitgehend entzogen und auf das Gebiet einer im einzelnen recht entwickelten Empirie geschoben.

Den Grund für diese große Veränderlichkeit der Oberflächenwirksamkeit haben wir ja bereits durch sehr viele verschiedene Hinweise kennen gelernt: es ist die qualitative Uneinheitlichkeit der Oberfläche, für die eine Fülle von Erfahrungen auf den Gebieten der Adsorptionswärme, der katalytischen Kinetik, der selektiven Katalyse, der Giftwirkung sprechen, die wir hier nicht nochmals aufzählen wollen. Es ist ja auch sehr verständlich, daß, sobald es sich nicht um einen Einkristall handelt, sondern um ein mikrokristallines (im Falle guter Katalysatoren sogar äußerst feinkristallines) Material, nicht nur Kristallecken und -kanten, sondern auch Kristallflächen sehr verschiedener Eigenschaften, sehr verschiedener Oberflächenenergie auftreten. Eine kleine Auswahl von Gründen für die Verschiedenheit kristallographisch ungleichwertiger Flächen stellen z. B. TAYLOR und RIDEAL (20, S. 75 f.) zusammen. Es sei ferner an die VOLMERSchen Versuche über die verschiedene Wachstumsgeschwindigkeit solcher Flächen erinnert.

Wir haben, wie wir sehen, Gründe für die Annahme, daß nicht alle Atome der Oberfläche gleichmäßig katalytisch wirksam sind, insbesondere auch dafür, daß die Eck- und Kantenatome besonderen Einfluß auf das Adsorbat besitzen. Man wird daher a priori eine Steigerung der Aktivität erwarten, wenn die Zahl solcher Atome mit Verkleinerung der Korngröße ansteigt. (Bei lockeren Kristallpulvern geht daneben natürlich auch noch eine Vergrößerung der Gesamtoberfläche, die O. SCHMIDT [58] direkt durch Auflösungsversuche nachweist.) Das geeignetste Mittel zur Bestimmung der durchschnittlichen Korngröße von ultramikroskopischen Kristalliten in Festkörpern ist die Röntgenanalyse in der Form der Bestimmung der Unschärfe von Interferenzlinien. Die Halbwertsbreite  $B$  in Winkelmaß einer unter dem Winkel  $\theta$  gebeugten Interferenz-

linie ist mit dem mittleren Korndurchmesser  $D$  verbunden durch die DEBYESche Beziehung:

$$B = 2 \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot \frac{\lambda}{D} \cdot \left( \frac{1}{\cos \theta} \right) + b,$$

wo  $\lambda$  die Wellenlänge und  $b$  die Präparatbreite bedeutet.

Nach dieser Methode haben erstmals CLARK, ASBURY und WICK (220) Nickelkatalysatoren untersucht, ohne allerdings klare Resultate zu erzielen, ja, ohne auch nur für dasselbe Präparat obige Formel bestätigen zu können. Eindeutige Ergebnisse liefert erst eine Reihe von Arbeiten von LEVI und HAARDT (221). Für Platinschwarz ergibt sich ein deutliches Ansteigen der katalytischen Aktivität, gemessen am Hydroperoxydzerfall, mit fallender Teilchengröße, bis bei einer gewissen Kleinheit der Kristalle Konvergenz eintritt. An verschiedenen Thoriumoxyden zeigt sich, daß nur das kleinkristallineste, das sogenannte Metoxyd, Alkohol quantitativ in Äthylen überführt, während die anderen Präparate das nur zu 70 bis 80 vH tun. Auffallend klar sind die erhaltenen Aktivitäts-Korngrößen-Kurven, besonders in Hinblick auf die Bemerkung von WYCKHOFF und CRITENDEN (210), daß zwischen den Größenordnungen  $10^{-6}$  cm und  $10^{-3}$  cm eine weitere Unterscheidung nach dieser Methode nicht möglich sein soll. Jedoch handelt es sich hier um die Größenordnung  $10^{-6}$  bis  $10^{-7}$ .

In engem Zusammenhang hiermit steht der Einfluß der *thermischen Vorbehandlung* auf die Aktivität. LEVI und HAARDT (l. c.) zeigen ja direkt, daß zwischen Sinterungstemperatur, Korngröße und Aktivität ein direkter Zusammenhang folgender Art besteht:

Sinterungstemp.	60°	110°	150°	180°	215°
Korngröße in Å.	50,5	55,5	85,1	149	203
% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> zers.	24,5	24,3	23,7	20,3	19,3

Thermodynamisch sind kleine Kristalle metastabil, und so ist ohne weiteres verständlich, daß bei Hitzebehandlung Sinterung, d. h. Rekristallisation, einsetzt. So ist die Erscheinung der Schädigung von Kontakten durch Überhitzung ganz allgemein und bekanntlich bei der Anlage jeder exothermen katalytischen Reaktion in der Technik zu beachten. PEASE (222), sowie BEEBE und TAYLOR (223) stellten fest, daß demgemäß auch die Adsorption von Gasen nach Sinterung fällt. BRAY und DOSS (209) finden die Wirksamkeit für Kohlenoxydoxydation ihrer Mangandioxyd- und Kupferoxydkatalysatoren nach dem Erhitzen auf Rotglut geschwächt. JATKAR und WATSON (224) kommen so für die Ätherbildung an festen Katalysatoren zu scheinbar negativen Temperaturkoeffizienten, indem bei höheren Temperaturen auch hier Kornvergrößerung einsetzt.

Daß es sich hier nicht einfach um Oberflächenverminderung handelt, sondern daß gerade die „aktivsten“ Gebiete verschwinden, geht aus verschiedenartigen Beobachtungen hervor. Schon die von RUDISILL und

ENGELDER (225), wonach das Sintern von Titandioxyd nicht nur die Geschwindigkeit der beiden Alkoholspaltungen (siehe S. 316) beeinflußt, sondern auch das Verhältnis Äthylen : Wasserstoff, spricht für qualitative Veränderungen bzw. für verschiedenartige Empfindlichkeit verschiedenartiger Oberflächenteile. In welcher Richtung diese Abstufung geht, zeigen auch hier wieder Messungen der Adsorptionswärmen, und zwar von FORESTI (51), der ein Fallen der integralen Adsorptionswärme von Wasserstoff an Nickel beim Erhitzen findet, also ein Ausschalten der aktiveren Teile. Da gerade diese aktivsten Stellen, z. B. an Kupfer, auch diejenigen sein müßten, die am leichtesten mit Sauerstoff zu Kupferoxyd reagieren, kann CONSTABLE hierauf direkt eine *quantitative Messung des Sintereffektes* gründen (227, 226). Ein Maß der aktiv gebliebenen Oberfläche ist ihm die Anlaufgeschwindigkeit im Sauerstoff, die bei inaktivem Kupfer der TAMMANNschen Anlaufparabel (z. B. TAMMANN und RIENÄCKER [228], DUNN [229]) folgt, an den aktiven Stellen aber größer ist und ein anderes Gesetz einhält. Diese Geschwindigkeit wird aus der Änderung der Leitfähigkeit des Kupferpulvers erschlossen und führt zu dem Resultat, daß die aktive Oberfläche auf einen für jede Sintertemperatur konstanten Betrag sinkt. Da dieser ein wenig hinter der Senkung der Reaktionsgeschwindigkeit für Alkohol zurücksteht, ist zu schließen, daß gerade Zentren von ein wenig höherer Wirksamkeit verschwunden sind.

Schwer zu deuten sind die von THORÉN gefundenen Aktivitätszunahmen beim Erhitzen auf bestimmte reproduzierbare Temperaturen (230). Es handelt sich vielleicht um Umwandlungstemperaturen irgendeiner Art.

In engem Zusammenhang mit der Sinterung steht die Abhängigkeit der Aktivität von dem *Ausgangsmaterial*, aus dem der Katalysator hergestellt wurde. Es ist wohl nicht richtig, wie BISCHOFF und ADKINS (174) es tun, und wie auch BURK (129) es möchte, daraus auf einen bestimmten Abstand der aktiven Punkte, je nach Größe der etwa bei der Darstellung von  $TiO_2$  oder  $Al_2O_3$  aus Salzen weggeglühten Gruppen, zu schließen, vielmehr wird es sich auch hier einfach um verschiedene Korngröße handeln, zumal CONSTABLE für Kupfer Unabhängigkeit von der Natur des Ausgangssalzes findet (231). Ein Einfluß dürfte immer dort vorhanden sein, wo das verschiedene Ausgangsmaterial eine verschiedene *Herstellungstemperatur* und damit Keimbildungsgeschwindigkeit bedingt (siehe z. B. EVANS und NORTON [192]). Dieser Einfluß ist nämlich sehr deutlich.

Die willkürliche Herstellung großer Aktivität durch chemische Beeinflussung nennt man „Aktivierung“. Bei Kupfer ist sie durch abwechselnde Oxydation und Reduktion möglich. Das so aktivierte Kupfer gehorcht dann der TAMMANNschen Anlaufparabel (siehe oben) nicht mehr, wie DUNN (232) zeigt. Interessant ist, daß dieses Verfahren, wenn die

Reduktion mit Wasserstoff erfolgt, nach zweimaliger Ausübung zu einer konstanten und so nicht weiter zu steigenden Aktivität führt, wohl, weil stets die gleiche Zahl von im Oxyd verbleibenden Kupferkeimen wieder zu Kristalliten auswächst (CONSTABLE [155]). Führt man aber die Reduktionen mit Ammoniak aus (CONSTABLE [154]), so ist der Eingriff offenbar tiefer: im Gegensatz zu dem vorigen Verfahren fällt hier sogar die Aktivierungswärme. Da hierbei Ammoniak zerfällt, handelt es sich um die oft beobachtete *Aktivierung im Gebrauch*.

Gestützt auf die früher schon besprochenen Anzeichen für das Vorhandensein von „aktiven Zentren“ in der Oberfläche, sowie besonders auf die soeben besprochenen Erscheinungen der Aktivierung und vor allem der Sinterung, hat mit besonderem Nachdruck TAYLOR (4, 3) ein konkretes *Bild der aktiven Oberfläche* entworfen, das Beachtung verdient. Er stellt sich die Außenfläche eines festen Körpers so vor, daß in ihr, wie die Abb. 5 zeigt, nicht nur Atome vorkommen, die nur in einer Richtung an das Gas grenzen, sondern auch solche, die mit zwei (Kantenatome), drei (Eckatome), fünf (Spitzenatome) Valenzen in den Raum ragen und daher

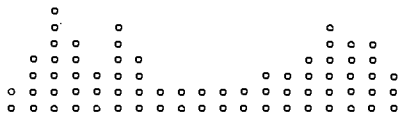


Abb. 5. Atomstruktur eines Oberflächenschnitts.

durch ihre Lage besonders befähigt sind, Gase zu adsorbieren und zu deformieren. Besonderer Wert wird auch daraufgelegt, daß sie imstande sind, zwei Gasmolekeln gleichzeitig zu adsorbieren und so zur Reaktion

zu bringen. Gerade diese aktive Zentren, die „extra lattice atoms“, werden auch bei Beginn des Platzwechsels bei höherer Temperatur zuerst sich in Lagen größerer Sättigung begeben und so den Abfall der Aktivität durch Sintern hervorbringen.

Dieses Prinzip ist offenbar geeignet, alle Tatsachen zu erklären, die wir bisher als im Widerspruch zu der Homogenität der Oberfläche befindlich angetroffen haben. Da es sich aber eben um ein Prinzip handeln muß, das die Abweichungen von den zu erwartenden quantitativen Gesetzen der Adsorption, der katalytischen Kinetik, der Aktivierungstheorie wiedergibt, also *quantitativ Spielraum läßt*, ist jedes so gestaltete Bild gleichberechtigt und gleich wenig quantitativ beweisbar. Wir haben daher bisher eine genauere Spezialisierung der Differenziertheit der Oberflächen vermieden und möchten glauben, daß andere, ähnliche Vorstellungen denselben Dienst leisten. Besonders die oben (S. 325) angedeutete Annahme einer besonderen Rolle des Stoßes adsorbierter Molekeln auf Gitterdiskontinuitäten oder Kristallkanten scheint hierfür ebenfalls geeignet und ist mit neueren Anschauungen über Adsorbate (VOLMER) sowohl, wie über Festkörper (SMEKAL) in Einklang, ebenso auch mit allen hierhergehörigen katalytischen Erscheinungen. Die Annahme der Adsorption zweier Partner am gleichen „extra lattice atom“ ist hier leicht durch die CASSELSche des Zusammenstoßes an solchen Bezirksgrenzen

zu ersetzen. Leider ist eben die Sachlage so, daß es sich um eine Erklärung des Ungesetzlichen handelt, also immer um Vorstellungen, die nicht durch die Bestätigung vorhergesagter Gesetze bewiesen werden können. Vielleicht bringt auf diesem Gebiet die Beugung von Elektronenstrahlen, als auf die obersten Atomschichten der Kristalle beschränkt, einen Fortschritt.

Den Standpunkt TAYLORS teilt auch im wesentlichen RIDEAL (23, 233). Noch einen Schritt weiter gehen ARMSTRONG und HILDITCH (200, 196), die aus gewissen Erscheinungen bei der Hydrierung mit kolloiden Metallen den Schluß ziehen, daß die aktiven Atome intermediär ganz frei und aus dem Gitterverband losgelöst sind und nur gelegentlich in diesen zurückkehren.

Noch ungeklärt ist ja bis heute die Frage, warum überhaupt eine von Null verschiedene Aktivität möglich ist, d. h. warum gewisse Stoffe gewisse Reaktionen beschleunigen. Die Grundlagen oder doch die Versuche einer Deutung hierfür haben wir in dem Abschnitt „Aktivierung“ bereits zusammengestellt. Zum Teil handelt es sich um Eigenschaften des Katalysators, also um Dinge, die auch hier zuständig sind, wie den Gitterabstand (64), die Elektronenisomerie (146), den Paramagnetismus (147) oder etwa die Oberflächenpolarität, auf die NORRISH und JONES (234) schließen, weil gerade Oberflächen aus Dipolmolekeln die Äthylenhalogenierung beschleunigen. Das Prinzip scheint sich aber nicht allgemein zu bewähren (siehe NORRISH, ADAM und MORRELL [235]).

Eine besondere Art von Beeinflussung der Aktivität, die noch keine allgemeine Deutung besitzt und einer solchen wohl auch nicht zugänglich ist, sei hier als „*Stimulierung*“ bezeichnet, nämlich die Tatsache, daß in vielen Fällen die Vorbehandlung eines Katalysators mit bestimmten Gasen seine Aktivität erhöht. Die Hydroperoxydzersetzung an Platin wird nach SPITALSKY und KAGAN (236) durch vorherige anodische Polarisation gehemmt, aber durch kathodische begünstigt. Ebenso verhält sich die Wasserbildung an vielen Edelmetalllegierungen, an anderen auch wieder gerade umgekehrt (REMY und SCHÄFER [186], REMY und GÖNNINGEN [185]). Sauerstoffbehandlung stimuliert an Gold die Wassersynthese (BENTON und ELGIN [54]), sowie die feuchte Kohlenoxydverbrennung (BONE und ANDREW [110]). Dasselbe ist auch an Kupferoxyd der Fall (BONE und ANDREW [111]), während an Nickel Kohlenoxyd diese Wirkung ausübt, an Tonerde dagegen wieder das Reaktionsprodukt  $CO_2$  (BONE und FORESHAW [109]). Es ist schwer zu sagen, um welchen Vorgang es sich dabei handelt; möglicherweise in vielen Fällen um eine *Beseitigung von Giften*; wir wissen ja von WOOD sowie BONHOEFFER (149), daß z. B. die Wasserstoffrekombination durch Sauerstoff vergiftet wird, so daß hier Behandlung mit reinem Wasserstoff eine Stimulierung = Entgiftung bewirkt. KUHN (237) erklärt so die Sauerstoffstimulierung der Hydrierung an Platinmetallen.

Zum Schluß sei eine Art der Aktivierung erwähnt, die noch recht ungeklärt ist. SCHWARZ und KLINGENFUSS (238) haben festgestellt, daß Platinkatalysatoren nach Bestrahlung mit Röntgenstrahlen zunächst einige Stunden lang höhere Ausbeuten an Schwefeltrioxyd liefern, als vorher, während später eine Ermüdung bis zu unternormalen Ausbeuten, dann wieder eine Normalisierung erfolgt. CLARK, GRATH und JOHNSON (239) haben diese Beobachtung bestätigt. Da nach letzteren Autoren der Effekt nur bei feuchtem Gas eintritt, liegt vielleicht irgendeine langsam zurückgehende Beeinflussung durch Produkte einer photochemischen Reaktion zugrunde, so daß es sich um eine gewöhnliche Stimulierung handeln würde.

Nicht hierhergehörig sind dagegen Fälle, in denen durch Bestrahlung des Katalysators Reaktionen eintreten oder beschleunigt werden, nur solange die Bestrahlung wirkt. Hier handelt es sich nicht um eine Aktivierung für die Beschleunigung der thermischen Reaktion, sondern um die Überlagerung einer photochemischen Reaktion, für die der Kontakt *Photosensibilisator* ist. So steigert nach PISSARSHEWSKY (142) ultraviolette Bestrahlung die Knallgasbildung an Platin, offenbar, weil die ausgelösten Photoelektronen die Strahlung nutzbar machen, die von dem Gasgemisch allein nicht absorbiert werden kann. Ähnlich liegt es bei den interessanten Reaktionen von HIRST und RIDEAL (240) sowie HIRST (241). Hier wird die Vereinigung von Wasserstoff mit Sauerstoff, Äthylen, Kohlenoxyd ganz bedeutend und proportional der Oberfläche beschleunigt durch die Anwesenheit einer belichteten Oberfläche flüssigen Quecksilbers. Inwieweit der hier nachgewiesene Photosensibilisierungsmechanismus an die Stelle der von MARSHALL und TAYLOR für ihre bekannten Versuche vorgeschlagenen Kettenreaktionen zu setzen ist, wie Verfasser wollen, sei dahingestellt. Aber da es sich immerhin auch um heterogene Gasreaktionen handelt, wurden diese Erscheinungen hier eingeschaltet.

### Hydrierung und Dehydrierung.

Nachdem jetzt die Fortschritte in der Kenntnis der katalytischen Gasreaktionen im allgemeinen einigermaßen gekennzeichnet worden sind, sei eine besondere Betrachtung noch dem speziellen Vorgang der katalytischen Umsetzung des Wasserstoffs gewidmet, der die Forschung in besonderem Maße beschäftigt hat, einmal weil der Wasserstoff die einfachste, uns bekannte reaktionsfähige Molekel darstellt, dann aber wegen der großen technischen Bedeutung der Vorgänge der Hydrierung und Dehydrierung.

Eine ausführliche Darstellung der verschiedenen hierher gehörigen Reaktionen, insbesondere aus der Kohlenstoffchemie, sowie der technischen Hydrierungsprozesse soll hier nicht gegeben werden, zumal man das hierhergehörige bei TAYLOR und RIDEAL (20, S. 227 ff., 283 ff.) ein-

gehend besprochen findet. Uns möge hier mehr der innere Mechanismus derartiger Vorgänge beschäftigen.

Auch über die verwendbaren *Katalysatoren* und deren Herstellung ist am angegebenen Orte ein reiches Material zusammengestellt. Als Standardkontakt für Hydrierungen gilt seit SABATIERS (199) grundlegenden Arbeiten immer noch das fein verteilte Nickel. Jedoch sind auch eine Reihe von anderen Metallen verwendbar; so stellen ZELINSKY, TUROWA und POLLACK (242) fest, daß fein verteilte Platinmetalle in jeder Beziehung dem Nickel gleichkommen. Über den *Zustand* der Hydrierungskatalysatoren ist dasselbe zu sagen, wie über den von Katalysatoren überhaupt. Daraus, daß bei kolloiden Nickelkatalysatoren durch den Gebrauch der Dispersitätsgrad bis zum Aufhören der Filtrierbarkeit zunimmt, sowie aus der für ein in einer exothermen Reaktion wirksames Einzelatom des Katalysators berechneten hohen Temperatur (darf man von einer solchen sprechen?) schließen ARMSTRONG und HILDITCH, wie wir schon erwähnten (siehe S. 331; [200], [196]), daß die aktiven Atome von der Masse des Metalls losgerissen werden und als freie Atome gewissermaßen homogen katalysieren. Allgemeingültig ist das sicher nicht.

Über die *Natur des aktiven Zustandes* bei der Reaktion ist besonders in diesem Falle sehr viel spekuliert worden. O. SCHMIDT (58; siehe S. 305) sieht ihn in den positiven *Wasserstoffatomionen*, die ja nachweisbarerweise in Metallen vorliegen, und die sich nun mit (ebenfalls adsorbierten) negativen Substrationen vereinigen sollen. Im Grunde denselben Standpunkt nimmt CAROTHERS (243) ein: Das Substrat entnimmt dem leicht austauschbaren Elektronenvorrat des Metalls (siehe S. 306) zwei Elektronen. An das entstandene negative Ion gibt der adsorbierte Wasserstoff zwei Protonen ab, womit die Hydrierung beendet ist. Zur Wahrung der Elektroneutralität füllen die restierenden beiden Elektronen der Wasserstoffmolekel den Elektronenvorrat des Metalls wieder auf. Im bewußten Gegensatz zu diesen mit Ionen operierenden Auffassungen stehen TAYLOR und KISTIAKOWSKY (48) auf dem Standpunkt, daß die Bildung freier *Wasserstoffatome* im Adsorbat der primäre Vorgang ist. ZELINSKY und BALANDIN (64) sehen hierfür die *Auseinanderziehung* der durch eine Doppelbindung verbundenen C-Atome durch zwei benachbarte Metallatome an, worauf die Anlagerung des adsorbierten Wasserstoffs freiwillig erfolgt. MORRIS und REYERSON (244) glauben die Aktivierung des Wasserstoffs, wenigstens am Kupfer, in Bildung und Zerfall eines Kupferwasserstoffs sehen zu sollen.

Ein diesem letzteren entsprechender Standpunkt wurde schon seit längerer Zeit mit Konsequenz von WIELAND vertreten (siehe besonders [245], WIELAND und F. G. FISCHER [246]; Zusammenfassung bei ADICKES [247]). Vorstufe der Hydrierung ist nach ihm eine Verbindung eines irgendwie gearteten *Palladiumwasserstoffs*, etwa  $PdH_2$ , mit dem zu hy-



drierenden Substrat, also etwa: Substrat- $Pd-H_2$ . Zerfällt diese unter Austritt des Metalls, so ist die Hydrierung vollzogen. Umgekehrt führen Dehydrierungen eines Stoffes Substrat- $H_2$  über dasselbe Zwischenglied, das dann Palladiumwasserstoff bildet und das Dehydrierungsprodukt abspaltet. Auch andere Oxydationen werden so als Dehydrierungen aufgefaßt, indem erst ein Hydrat gebildet, dann dieses an  $Pd$  angelagert und dann  $PdH_2$  abgespalten wird. Das Oxydationsmittel reagiert dann mit diesem unter Regenerierung des Metalls, also nicht direkt mit dem Substrat.

Die Auffassungen, in denen eine Bindung irgendwelcher Art zwischen Metall und Wasserstoff als ausreichende Bedingung der Hydrierung angesehen wird, finden eine gewisse Schwierigkeit in der Tatsache, daß Hydrierungskatalysatoren im Gebrauch ermüden, und daß diese Ermüdung durch *Sauerstoffbehandlung* wieder aufgehoben wird, also Sauerstoff eine Stimulierung (siehe S. 331) ausübt. WILLSTÄTTER und WALDSCHMIDT-LEITZ (248) drücken dies aus als einen „Unterschied zwischen der wirksamen chemischen Maschine Platin-Sauerstoff-Wasserstoff und der unwirksamen Platin-Wasserstoff“ und sehen demgemäß das aktive Stadium in einer Verbindung irgendwelcher Art der Form  $H-Pt-O$ , so daß Sauerstoff, wenigstens in Spuren, anwesend sein müßte. Angeknüpft wird dabei an die von sehr vielen Seiten für die katalytische und elektromotorische Betätigung des Sauerstoffs selbst (erstmal wohl von DE LA RIVE [116]), vorgeschlagene Deutung durch ein Platinoxid:  $PtO_2$  oder ähnlich. Sowohl für die Ansicht von WIELAND wie für die von WILLSTÄTTER-WALDSCHMIDT gibt es eine Reihe von chemischen Evidenzen.

Die stimulierende Wirkung einer Sauerstoffbehandlung läßt sich jedoch noch in verschiedener anderer Weise erklären. BONHOEFFER (149) zeigte, daß Sauerstoff die an Glaswänden verlaufende Reaktion  $2H = H_2$  vergiftet, somit die Inaktivierung des Wasserstoffs verhindert. Wenn das auch an Metallen der Fall ist (?), so ergibt sich nach KUHN (237) die Möglichkeit, dem Sauerstoff die Rolle einer Vermehrung der freien  $H$ -Atome zuzuweisen. Eine andere Möglichkeit werden wir weiter unten behandeln.

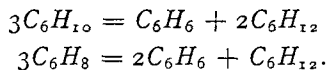
Sowohl WILLSTÄTTER wie KUHN müssen eine dauernde Anwesenheit des Sauerstoffs während der Hydrierung fordern. Hiergegen erheben sich gewichtige Bedenken. Versuche mit durch Zerstäubung in Gasen und im Vakuum hergestellten Metallproben (KÄB [195]; BREDIG und ALLOLIO [249]), sowie deren röntgenographische Analyse ergeben nämlich, daß weder das wasserstoffbeladene (Hydridgitter) noch das sauerstoffbeladene Metall (Oxydgitter) die Dehydrierung der Ameisensäure oder die Hydrierung von Äthylen oder Sauerstoff katalysiert, sondern nur das *reine* Metall selbst. Überdies ist es, wie BODENSTEIN (125) hervorhebt, äußerst unwahrscheinlich, daß Wasserstoff und Sauerstoff über-

haupt zu gleicher Zeit am Platin zugegen sein können, ohne sich ins Gleichgewicht zu setzen, also Wasser zu bilden.

BODENSTEIN (l. c.) ist daher der Meinung, daß die Ermüdung in dem allmählichen Entstehen des Hydridgitters besteht, und eine intermediäre Behandlung mit Sauerstoff deshalb die Aktivität wiederherstellt, weil nun der Wasserstoff verbrannt und das reine Metall zurückgebildet wird (Entgiftung). Die Aktivierung der Reaktionspartner ist dann nicht in irgendeiner chemischen Verbindung mit dem Katalysator zu sehen, sondern in einer *Deformation des Adsorbats*. Diese Ansicht entspricht etwa der oben skizzierten von ZELINSKI, der denn auch (128) ihr ausdrücklich zustimmt.

Die WIELANDSche Theorie scheint hiermit wohl vereinbar zu sein. Sein hydrierender Palladiumwasserstoff braucht nicht mit dem röntgenographisch bekannten Hydridgitter identisch zu sein. Hinsichtlich der Dehydrierung besteht überhaupt kein Unterschied der Auffassung, denn zwischen Anlagerungsverbindung und deformierender Adsorption bzw. Okklusion (siehe S. 305f; 291) läßt sich eine Grenze wohl nicht ziehen.

Allen Theorien gemeinsam ist, wie naturgemäß, die Annahme irgendeines Zwischenstadiums, in dem ein inniger Konnex zwischen Katalysator, Substrat und Wasserstoff besteht. Dieser Zwischenzustand ist nun gleich geeignet für die Reaktion *in beiden Richtungen*, und so ist zu erwarten, daß dieselben Katalysatoren, die hydrieren, bei Mangel an Wasserstoff auch dehydrieren. Überdies fordert das schon die Thermodynamik wegen der Unverschieblichkeit des Gleichgewichtes. Daß dem tatsächlich so ist, haben SABATIER (250), sowie SABATIER und FERNANDEZ (251) ausgiebig festgestellt. Eine ganze Reihe von Hydrierungen, wie die des Benzols, Naphthalins, Äthylens, führen zu bequem erreichbaren Gleichgewichten, und mit typischen Hydrierungskatalysatoren lassen sich auch viele Stoffe, wie Piperidin, dehydrieren. Mit diesem Sachverhalt darf die sogenannte „irreversible Katalyse“ ZELINSKIS ([252]; ZELINSKI und PAWLOW [253]) nicht verwechselt werden. Es handelt sich hier um die weit vom Gleichgewicht entfernten und daher einsinnig verlaufenden Disproportionierungsreaktionen



Diese sind der Grund, daß die beiden Zwischenstufen der Hydrierung des Benzols bzw. der Dehydrierung des Cyclohexans nicht am Katalysator nachweisbar sind. Eine eigentliche Nichtumkehrbarkeit einer katalytischen Reaktion aber, die der Thermodynamik widersprechen würde, ist denn auch noch nicht aufgefunden worden.

**Literaturverzeichnis.**

Bei der Herstellung des Verzeichnisses waren mir die Herren cand. chem. E. BERNINGER und U. HEYDE in dankenswerter Weise behilflich. D. Verf.

1. ARMSTRONG und HILDITCH: *Nature* **116**, 294 (1925).
2. REID: *J. physik. Chem.* **31**, 1121 (1927).
3. TAYLOR: *J. physik. Chem.* **30**, 145 (1926).
4. — *Proc. roy. Soc. A* **108**, 105 (1925).
5. HÜCKEL: *Adsorption und Kapillarkondensation*. Leipzig 1928.
6. CASSEL: *Erg. exakt. Naturwiss.* **6**, 104 (1927).
7. JAQUET: *Theorie der Adsorption von Gasen*. *Fortschr. d. Ch., Ph. u. ph. Ch.* **18**, Heft 7 (1925).
8. PAWLOW: *Kolloid-Z.* **35**, 221 (1925).
9. MC BAIN: *Nature* **117**, 550 (1926).
10. MAGNUS: *Z. anorg. Chem.* **155**, 220 (1926).
11. SCHWAB: *Habil.-Schr. Würzburg* 1927.
12. BRAY und DRAPER: *Proc. nat. Acad. Wash.* **12**, 295 (1926).
13. LENHER: *J. chem. Soc.* **1926**, 1785.
14. ROWE: *Phil. Mag.* (7) **1**, 1042 (1926).
15. HOOVER und RIDEAL: *J. amer. chem. Soc.* **49**, 104, 116 (1927).
16. FRAZER, PATRICK und SMITH: *J. physik. Chem.* **31**, 897 (1927).
17. POLANY und WELKE: *Z. physik. Chem.* **132**, 371 (1928).
18. GOLDMANN und POLANYI: *Z. physik. Chem.* **132**, 321 (1928).
19. IREDALE: *Phil. Mag.* **49**, 603 (1925).
20. TAYLOR und RIDEAL: *Catalysis in Theory and practice*, London 1926.
21. HINSHELWOOD: *Reaktionskinetik gasförmiger Systeme*. Übersetzt und erweitert von PIETSCH und WILCKE, Leipzig 1928.
22. GARNER: *Trans. Faraday Soc.* **22**, 459 (1926).
23. RIDEAL: *Nature* **117**, 626 (1926).
24. LONDON: *Z. Physik* **46**, 455 (1928).
25. HUGGINS und FIELD 2nd: *Science* **63**, 454 (1924).
26. BENTON: *J. amer. chem. Soc.* **48**, 1050 (1926).
27. REICHINSTEIN: *Z. Elektroch.* **21**, 360 (1915); **31**, 593 (1925).
28. ESTERMANN: *Z. Elektroch.* **31**, 441 (1925).
29. VOLMER: *Z. physik. Chem.* **115**, 253 (1925).
30. VOLMER und ADHIKARI: *Z. physik. Chem.* **119**, 46 (1926).
31. ADHIKARI und FELMAN: *Z. physik. Chem.* **131**, 347 (1928).
32. KAR: *Physik. Z.* **26**, 615 (1925).
33. BERNAYS: *Z. Elektroch.* **33**, 170 (1927).
34. CASSEL: *Physik. Z.* **26**, 862 (1925).
35. LORENZ und WIEDBRAUCK: *Z. anorg. Chem.* **143**, 268 (1925).
36. MAGNUS und ROTH: *Z. anorg. Chem.* **150**, 311 (1926).
37. PALMER: *Proc. roy. Soc. A* **110**, 133 (1926).
38. HURST und RIDEAL: *J. chem. Soc.* **125**, 694 (1924).
39. SCHWAB: *Z. physik. Chem.* **128**, 161 (1927).
40. LAZIER und ADKINS: *J. physik. Chem.* **30**, 353 (1926).
41. BURK: *Proc. nat. Acad. Wash.* **13**, 67 (1927).
42. HINSHELWOOD und PRICHARD: *J. chem. Soc.* **127**, 1546 (1925).
43. HUTCHINSON und HINSHELWOOD: *J. chem. Soc.* **1926**, 1556.
44. CASSEL: *Physik. Z.* **28**, 152 (1927).
45. ILJIN: *Physik. Z.* **27**, 591 (1926); **26**, 497 (1925).
46. WHITEHOUSE: *J. chem. Ind.* **45**, Trans. 13 (1926).

47. BEEBE und TAYLOR: J. amer. chem. Soc. 46, 43 (1924).
48. TAYLOR und KISTIAKOWSKY: Z. physik. Chem. 125, 341 (1927).
49. TAYLOR, KISTIAKOWSKY und FLOSDORF: J. amer. chem. Soc. 49, 2200 (1927).
50. FRYLING: J. physik. Chem. 30, 818 (1927).
51. FORESTI: Gazz. 54, 132 (1924); 55, 185 (1925).
52. BEEBE: J. physik. Chem. 30, 1538 (1926).
53. GARNER und BLENCH: J. chem. Soc. 125, 1288 (1924).
54. BENTON und ELGIN: J. amer. chem. Soc. 49, 2426 (1927).
55. HOSKINS und BRAY: J. chem. Soc. 48, 1454 (1926).
56. BODENSTEIN und KRANENDIECK: NERNST-Festschrift S. 99 (1912).
57. BENNEWITZ und GÜNTHER: Z. physik. Chem. 111, 257 (1924).
58. SCHMIDT, O.: Z. physik. Chem. 118, 193 (1925).
59. GILLESPIE und HALL: J. amer. chem. Soc. 48, 1207 (1926).
60. LAMBERT und GATES: Proc. roy. Soc. A 108, 456 (1925).
61. OSAWA: Imperial Inst. Tohoku 14, 43 (1926).
62. KRÜGER und SACKLOWSKY: Ann. Physik. 78, 72 (1925).
63. PEASE und PURDUM: J. amer. chem. Soc. 47, 1435 (1925).
64. ZELINSKY und BALANDIN: Z. physik. Chem. 126, 267 (1927).
65. SWIETOSLAWSKY: J. Chim. physique 22, 73 (1925).
66. MITTASCH: Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 13 (1926).
67. POLJAKOW: Naturwiss. 15, 539 (1927).
68. RIESENFELD und OTSUBO: Z. Elektroch. 31, 435 (1925).
69. PANETH und PETERS: Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 2039 (1926).
70. PANETH, PETERS und GÜNTHER: Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 808 (1927).
71. BJERRUM: Z. physik. Chem. 118, 251 (1925).
72. HITCHCOCK: J. amer. chem. Soc. 48, 2870 (1926).
73. LANGMUIR: J. amer. chem. Soc. 38, 2221 (1916); 40, 1361 (1918).
74. CONSTABLE: Proc. Cambridge philos. Soc. 23, 593, 176 (1926).
75. — Ebenda 23, 172 (1926).
76. — Nature 117, 230 (1926).
77. BENTON: J. ind. and engin. chem. 19, 494 (1927).
78. Etudes de dynamique chimique. S. 83.
79. VAN 'THOFF und KOOIJ: Z. physik. Chem. 12, 155 (1893).
80. TRAUTZ und BHANDARKAR: Z. anorg. Chem. 106, 95 (1919).
81. HINSHELWOOD und TOPLEY: J. chem. Soc. 125, 393 (1924).
82. — — Ebenda 123, 1014 (1923).
83. — und PRICHARD: Proc. roy. Soc. A 108, 211 (1925).
84. — — J. chem. Soc. 123, 2725 (1923).
85. — und BURK: J. chem. Soc. 127, 2896 (1925).
86. BODENSTEIN: Z. physik. Chem. 29, 429 (1899).
87. SCHWAB und PIETSCH: Z. physik. Chem. 121, 189; Z. Elektroch. 32, 430 (1926); Z. physik. Chem. 126, 473 (1927).
88. BONE und COWARD: J. chem. Soc. 93, 1197 (1908).
89. CANTELO: J. physik. Chem. 30, 899 (1926).
90. CREMER, E.: Z. physik. Chem. 128, 285 (1927).
91. STOCK und BODENSTEIN: Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 570 (1907).
92. HINSHELWOOD und BURK: J. chem. Soc. 127, 1105 (1925).
93. — und PRICHARD: J. chem. Soc. 127, 1552 (1925).
94. — — J. chem. Soc. 127, 327 (1925).
95. BENTON und ELGIN: J. amer. chem. Soc. 48, 3027 (1926).
96. GREEN und HINSHELWOOD: J. chem. Soc. 1926, 1709.
97. ELÖD und BANHOLZER: Z. Elektroch. 32, 555 (1926).

98. BODENSTEIN: *Z. physik. Chem.* **29**, 665 (1899).
99. GRASSI: *Nuovo cimento* (6) **11**, 147 (1916).  
PEASE: *J. amer. chem. Soc.* **45**, 2235 (1923).
100. STEWART und EDLUND: *J. amer. chem. Soc.* **45**, 1914 (1923).
101. PRICHARD und HINSHELWOOD: *J. chem. Soc.* **127**, 806 (1925).
102. LANGMUIR: *Trans. Faraday Soc.* **17**, 621 (1922).
103. PEASE: *J. amer. chem. Soc.* **45**, 1196 (1923).
104. BODENSTEIN und OHLMER: *Z. physik. Chem.* **53**, 166 (1905).
105. HINSHELWOOD: *Proc. roy. Soc. A* **106**, 242 (1924).
106. RIDEAL: *J. chem. Soc.* **121**, 309 (1922).
107. BODENSTEIN und FINK: *Z. physik. Chem.* **60**, 1 (1907).
108. BENTON und WILLIAMS: *J. physik. Chem.* **30**, 1487 (1926).
109. BONE und FORESHAW: *Proc. roy. Soc. A* **114**, 169 (1927).
110. — und ANDREW: *Proc. roy. Soc. A* **109**, 459 (1925).
111. — — Ebenda **A 110**, 16 (1926).
112. PEASE und STEWART: *J. amer. chem. Soc.* **47**, 2763 (1925).
113. CONSTABLE: *Proc. Cambridge philos. Soc.* **22**, 738 (1925).
114. POLANYI: *Z. Elektroch.* **27**, 143 (1921).
115. TWEEDY: *Chem. and Ind.* **45**, 157, 177 (1926).
116. DE LA RIVE: *Ann. Physik.* **46**, 189 (1834).
117. SABATIER: *J. ind. and engin. Chem.* **18**, 1005 (1926).
118. ARMSTRONG: *Nature* **118**, 265 (1926).
119. PALMER und CONSTABLE: *Proc. roy. Soc. A* **107**, 255 (1925).
120. CONSTABLE: *Proc. roy. Soc. A* **113**, 254 (1927).
121. ALEXANDER: *Science* **65**, 62 (1926).
122. BANCROFT: *J. ind. and engin. Chem.* **16**, 270 (1924).
123. MENDELEJEFF: *J. Russ. physik. chem. Ges.* **18**, 8 (1886).
124. RASCHIG: *Z. angew. Chem.* **19**, 1748 (1906).
125. BODENSTEIN: *Lieb. Ann.* **440**, 177 (1924).
126. BOESEKEN: *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **45**, 458 (1926).
127. SCHEIBE, FELGER und RÖSSLER: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **60**, 1406 (1927).
128. ZELINSKI und TITZ: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **58**, 2755 (1925).
129. BURK: *J. physik. Chem.* **30**, 1134 (1926).
130. ANDREWES, DAVIES und HORTON: *Proc. roy. Soc. A* **110**, 64 (1926).
131. GAUGER: *J. amer. chem. Soc.* **46**, 647 (1924).
132. WOFENDEN: *Proc. roy. Soc. A* **110**, 464 (1926).
133. KISTIAKOWSKY: *J. physik. Chem.* **30**, 1356 (1926).
134. PIETSCH und WILCKE: *Z. Physik* **43**, 342 (1927).
135. DHAR: *Z. anorg. Chem.* **159**, 103 (1927).
136. BONE: *Proc. roy. Soc. A* **112**, 474 (1927).
137. HABER und BONHOEFFER: erscheint demnächst.
138. BOSWELL und LANGLEY: *Proc. roy. Soc. Canada* **17**, III, 1 (1923).
139. — und DILWORTH: *J. physik. Chem.* **29**, 1489 (1925).
140. — und BAYLEY: *J. physik. Chem.* **29**, 679 (1925).
141. PISSARSCHESKY: *J. Russ. physik. chem. Ges.* **54**, 798 (1922).
142. — *J. chim. l'Ukr.* **1**, 19 (1926).
143. KUNSMAN: *J. physik. Chem.* **30**, 525 (1926).
144. MERESCHKOWSKY: *Bull. Soc. Chim.* **39**, 41 (1926).
145. GOLDSCHMIDT, V. M.: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **60**, 1263 (1927).
146. RUSSELL, A. S.: *Nature* **117**, 47 (1926).
147. BAUDISCH und WELO: *Chemiker-Ztg.* **49**, 661 (1925).
148. MIYAMOTO: *Sci. Pap. Inst. physik. chem. Research* **4**, 257 (1926).
149. BONHOEFFER: *Z. physik. Chem.* **113**, 199 (1924).

150. BORN und FRANCK: *Z. Physik* 31, 411 (1925).  
 151. PALMER: *Proc. roy. Soc. A* 115, 227 (1927).  
 152. PEASE und HARRIS: *J. amer. chem. Soc.* 49, 2503 (1927).  
 153. CONSTABLE: *Proc. roy. Soc. A* 108, 355 (1925).  
 154. — Ebenda *A* 110, 283 (1926).  
 155. — Ebenda *A* 107, 270 (1925).  
 156. FRANKENBURGER: *Z. Elektroch.* 32, 481 (1926).  
 157. FISCHER, F. und TROPSCH: *Ber.* 59, 830 (1926).  
 TROPSCH, H. und Mitarbeiter: *Abh. z. Kenntn. d. Kohle* 7, 1, 9, 13, 15, 44 (1925).  
 JAEGER und WINKELMANN: Ebenda 7, 55 (1925).  
 FISCHER, F., TROPSCH und DILTHEY: *Brennstoffchemie* 6, 265 (1925).  
 158. DORRELL: *J. chem. Soc.* 127, 2399 (1925).  
 159. ANDRUSSOW: *Ber.* 59, 458 (1926); 60, 536 (1927); 60, 2005 (1927);  
*Z. angew.* 39, 321 (1926); 40, 166 (1927); *Z. anorg.* 166, 60 (1927);  
 s. a. MALIAREWSKY und MALIAREWSKAYA: *Z. angew.* 38, 1113 (1925).  
 160. BODENSTEIN: *Z. angew.* 40, 174 (1927).  
 161. SHUN ICHI und UCHIDA: *J. physik. Chem.* 30, 1297 (1926).  
 162. PARTINGTON: *Nature* 117, 590 (1926).  
 163. — Ebenda 117, 756 (1926).  
 164. RASCHIG: *Z. angew.* 40, 1183 (1927).  
 165. BODENSTEIN: *Naturwiss.* 16, 104 (1928).  
 166. DECARRIERE: *Bull. Soc. Chim.* 37, 412 (1925).  
 167. HARA und SINOZAKI: *Technol. rep. Imp. inst. Tohoku* 5, 71 (1925).  
 168. STOCK und WUSTROW: *Z. anorg. Chem.* 147, 245 (1925).  
 169. ELÖD und NEDELMANN: *Z. Elektroch.* 33, 217 (1927).  
 170. CHAKRAVARTY und GHOSH: *Quart. J. Indian chem. Soc.* 2, 150, 157 (1925).  
 171. APPLEBEY und LANYON: *J. chem. Soc.* 1926, 2983.  
 172. HINSHELWOOD, HARTLEY und TOPLEY: *Proc. roy. Soc. A* 100, 575 (1922).  
 173. ADKINS und LAZIER: *J. amer. chem. Soc.* 48, 1671 (1926).  
 174. BISCHOFF und ADKINS: *J. amer. chem. Soc.* 47, 807 (1925).  
 175. HURST und RIDEAL: *J. chem. Soc.* 125, 685 (1924).  
 176. KUBOTA und JOSHIKAWA: *Sci. Pap. Inst. physik. chem. Res.* 3, 223 (1925).  
 177. RIDEAL und WRIGHT: *J. chem. Soc.* 127, 1347 (1925).  
 178. ARMSTRONG und HILDITCH: *Proc. roy. Soc.* 97, 262 (1920).  
 179. HARA: *Mem. Coll. Sc. Engin. Imp. Univ. Kyoto A* 9, 405 (1926).  
 180. BENTON und EMMET: *J. amer. chem. Soc.* 46, 2728 (1924).  
 181. LARSON und SMITH: *J. amer. chem. Soc.* 47, 346 (1925).  
 182. CHAPMAN, RAMSBOTTOM und TROTMAN: *Proc. roy. Soc. A* 107, 92 (1925).  
 183. SCHMIDT, A.: *Z. angew. Chem.* 38, 1146 (1925).  
 184. ALMQUIST und BLACK: *J. amer. chem. Soc.* 48, 2814 (1926).  
 — Ebenda 48, 2820.  
 185. REMY und GÖNNINGEN: *Z. anorg. Chem.* 148, 279 (1925).  
 186. — — Ebenda 148, 279; 149, 283 (1925).  
 — und SCHÄFER: *Z. anorg. Chem.* 136, 149 (1925).  
 187. ZELINSKY, TUROWA und POLLACK: *Ber. dtsh. chem. Ges.* 59, 156 (1926).  
 188. CHARRIOU: *C. r.* 180, 213 (1925).  
 189. MAXTED: *J. chem. Soc.* 115, 1050 (1919); 117, 1280, 1501 (1920);  
 119, 225, 1280 (1921); 121, 1760 (1922); 127, 73 (1925).  
 190. PEASE und STEWART: *J. amer. chem. Soc.* 47, 1235 (1925).  
 191. GRIFFIN: *J. amer. chem. Soc.* 49, 2136 (1927).

192. EVANS und NEWTON: *J. ind. and engin. Chem.* 18, 513 (1926).  
193. CONSTABLE: *Proc. Cambridge philos. Soc.* 23, 832 (1927).  
194. KISTIAKOWSKY: *Proc. nat. Acad. Wash.* 13, 1 (1927).  
195. KÄB: *Z. physik. Chem.* 115, 224 (1925).  
196. ARMSTRONG und HILDITCH: *Proc. roy. Soc. A* 108, 111 (1925).  
197. — — *Ebenda A* 97, 262 (1920).  
198. VAVON und HOSON: *C. r.* 175, 277 (1922).  
199. SABATIER: *Die Katalyse i. d. organ. Chemie, deutsch von B. FINKELSTEIN und H. HÄUBER, Leipzig* 1927.  
200. ARMSTRONG und HILDITCH: *Chem. and Ind.* 44, 701 (1925).  
201. MOUREAU und DUFRAISSE: *J. chem. Soc.* 127, 1 (1925).  
202. PEASE und TAYLOR: *J. physik. Chem.* 24, 241 (1920).  
203. LARSON und BROOKS: *J. ind. and engin. Chem.* 18, 1305 (1927).  
204. TAYLOR und KISTIAKOWSKY: *J. amer. chem. Soc.* 49, 2468 (1927).  
205. YANT und HAMK: *J. amer. chem. Soc.* 49, 1454 (1927).  
206. BAXTER: *Amer. chem. J.* 22, 351 (1899).  
207. ARMSTRONG und HILDITCH: *Proc. roy. Soc. A* 103, 586 (1923).  
208. RUSSELL, W. W. und TAYLOR: *J. physik. Chem.* 29, 1325 (1925).  
209. BRAY und DOSS: *J. amer. chem. Soc.* 48, 2060 (1926).  
210. WYCKHOFF und CRITTENDEN: *J. amer. chem. Soc.* 47, 2866 (1925).  
211. LANGMUIR: *J. amer. chem. Soc.* 38, 2263 (1916).  
212. LEWIS, G. N.: *Z. physik. Chem.* 52, 310 (1905).  
213. PEASE und TAYLOR: *J. amer. chem. Soc.* 43, 2179 (1921).  
214. BENTON und EMMET: *J. amer. chem. Soc.* 48, 632 (1926).  
215. CASSEL: *Naturwiss.* 14, 103 (1926).  
216. HOFMANN, K. A.: *Ber. dtsh. chem. Ges.* 49, 2369 (1915).  
217. MEDFORTH: *J. chem. Soc.* 113, 1452 (1923).  
218. ROSENMUND: *Ber. dtsh. chem. Ges.* 56, 2262 (1923).  
219. — *Z. angew. Chem.* 38, 145 (1925).  
220. CLARK, ASBURY und WICK: *J. amer. chem. Soc.* 47, 2661 (1925).  
221. LEVI: *Atti Accad. naz. Lincei* (6) 2, 419 (1925).  
— und HAARDT: *Gazz.* 56, 424 (1926); *Atti Accad. naz. Lincei* (6) 3, 91, 215 (1926).  
222. PEASE: *J. amer. chem. Soc.* 45, 1193, 2296 (1923).  
223. BEEBE und TAYLOR: *J. amer. chem. Soc.* 46, 43 (1924).  
224. JATKAR und WATSON: *J. Indian Inst. Sc. A* 9, 71 (1926).  
225. RUDISILL und ENGELDER: *J. physik. Chem.* 30, 106 (1926).  
226. CONSTABLE: *Nature* 118, 730 (1926).  
227. — *J. chem. Soc.* 1927, 1578.  
228. TAMMANN und RIENÄCKER: *Z. anorg. Chem.* 156, 261 (1926).  
229. DUNN: *Proc. roy. Soc. A* 111, 203 (1926).  
230. THORÉN: *Z. anorg. Chem.* 163, 367 (1927).  
231. CONSTABLE: *Proc. Cambridge philos. Soc.* 23, 432 (1926).  
232. DUNN: *Proc. roy. Soc. A* 111, 210 (1926).  
233. RIDEAL: *Trans. Faraday Soc.* 22, 434 (1926).  
234. NORRISH und JONES: *J. chem. Soc.* 1926, 55; 123, 3006 (1921).  
235. — ADAM und MORRELL: *J. chem. Soc.* 127, 2793 (1925).  
236. SPITALSKY und KAGAN: *Ber. dtsh. chem. Ges.* 59, 2900 (1926).  
237. KUHN: *Naturwiss.* 13, 169 (1925).  
238. SCHWARZ und KLINGENFUSS: *Z. Elektroch.* 28, 472 (1922); 29, 470 (1923).  
239. CLARK, GRATH und JOHNSON: *Proc. nat. Acad. Wash.* 11, 646 (1925).  
240. HIRST und RIDEAL: *Nature* 116, 899 (1925).  
241. HIRST: *Proc. Cambridge philos. Soc.* 23, 162 (1926).

242. ZELINSKI, TUROWA und POLLACK: Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 1298 (1925).  
243. CAROTHERS: J. amer. chem. Soc. 46, 2226 (1924).  
244. MORRIS und REYERSON: J. physik. Chem. 31, 1220 (1927).  
245. WIELAND: Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 484 (1912).  
246. — und FISCHER, F. G.: Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 1180 (1926).  
247. ADICKES: Z. angew. Chem. 40, 1130 (1927).  
248. WILLSTÄTTER und WALDSCHMIDT-LEITZ: Ber. dtsch. chem. Ges. 54,  
113 (1921).  
249. BREDIG und ALLOLIO: Z. physik. Chem. 126, 41 (1927).  
250. SABATIER: C. r. 185, 17 (1927).  
251. — und FERNANDEZ: C. r. 185, 241 (1927).  
252. ZELINSKI: Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 185 (1925).  
253. — und PAWLOW: Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 1066 (1924).  
254. ALEXEJEWSKY: Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. 55, 403 (1924).



# Die Gesamtwärmestrahlung fester Körper.

Von HERMANN SCHMIDT, Düsseldorf.

Mit 13 Abbildungen.

## Inhaltsverzeichnis.

	Seite
<b>I. Theoretisches</b> . . . . .	343
1. Das Emissionsvermögen in senkrechter Richtung . . . . .	343
2. Die Abhängigkeit des Emissionsvermögens vom Emissionswinkel . . . . .	344
<b>II. Übersicht über die experimentellen Arbeiten</b> . . . . .	347
1. Arbeiten nach der Thermosäulenmethode (PASCHEN, LUMMER und KURLBAUM, SIEGL, RANDOLPH und OVERHOLSER, WESTPHAL, HOFFMANN, AUER, E. SCHMIDT, POLAK, WETZLER, THWING, BURGESS, BURGESS und FOOTE, FOOTE, KAHANOWICZ, SCHMIDT und FURTHMANN) . . . . .	347
2. Arbeiten nach der wattmetrischen Methode (LANGMUIR, WIEGAND, WAMSLER, PIRANI, A. R. MEYER, LUMMER, SUYDAM, WEBER, DAVISSON und WEEKS, SUHRMANN, GEISS, WORTHING und FORSYTHE, LAX und PIRANI, ZWIKKER, JONES, WORTHING) . . . . .	363
3. Folgerungen auf die Gesamtstrahlung aus spektralen Messungen (PASCHEN, LUMMER und PRINGSHEIM, COBLENTZ; HYDE, PECZALSKY, KOHN; SENFTLEBEN und BENEDICT) . . . . .	371
<b>III. Tabellarische Übersicht über die experimentellen Arbeiten zur Gesamtstrahlung fester Körper</b> . . . . .	375
Literaturverzeichnis zu der tabellarischen Übersicht . . . . .	381

Als Stütze für eine künftige Theorie der nicht schwarzen Strahlung ist noch eine vielfache Prüfung und Ergänzung des vorliegenden experimentellen Materials zur Frage nach dem Zusammenhang zwischen Strahlertemperatur und emittierter Strahlungsenergie für die spektrale Verteilung der Strahlung und die Gesamtstrahlung nicht schwarzer Körper nötig.

Auch der Wärmetechnik dient jede Messung des Emissionsvermögens nicht schwarzer Strahler; denn ohne Kenntnis dieser Emissionsvermögen ist der Anteil der anisotropen Strahlungsfelder an dem Energie-transport in seiner engen Verknüpfung mit dem durch Strömung und Leitung bewirkten Wärmefluß nicht zu bestimmen.

Im folgenden wird eine gedrängte Übersicht über die experimentellen Arbeiten zur Gesamtstrahlung fester Körper der letzten 20 Jahre gegeben. Wir schicken einige theoretische Bemerkungen voraus.

## I. Theoretisches.

I. Das Emissionsvermögen in senkrechter Richtung. Von den beiden bekannten Folgerungen der MAXWELLSchen Theorie für das optische Verhalten der Körper ist die eine für die blanken Metalle gültige Beziehung<sup>1</sup>

$$e_\lambda = 1 - r_\lambda = 0,365_2 \left(\frac{\varrho}{\lambda}\right)^{\frac{1}{2}} - 0,0666_7 \cdot \left(\frac{\varrho}{\lambda}\right) + \dots \quad (1)$$

zwischen dem Emissionsvermögen  $e_\lambda$  bzw. dem Reflexionsvermögen  $r_\lambda$ , dem spezifischen elektrischen Widerstand in Ohm·cm und der in Zentimeter gemessenen Wellenlänge von E. ASCHKINASS<sup>2</sup> zur Herleitung eines Ausdrucks für die Gesamtstrahlung  $E$  eines Metalls in Abhängigkeit von der Temperatur benutzt worden. Gl. (1) setzt Emission in der Richtung der Flächennormalen voraus; die emittierende Metallschicht sei undurchlässig, ihre magnetische Permeabilität und Dielektrizitätskonstante sei gleich der Einheit. E. HAGEN und H. RUBENS haben in ihren sehr bekannten, zahlreichen Untersuchungen gezeigt, daß sie jenseits der Reststrahlen des Flußspats ( $25 \mu$ ) hervorragend erfüllt ist und auch schon bei  $8 \mu$  die Ordnung der Metalle nach ihrem Emissionsvermögen und nach ihrem elektrischen Widerstand die gleiche ist. ASCHKINASS erhält unter Benutzung nur des ersten Gliedes von Gl. (1) mit Hilfe der PLANCKSchen Strahlungsformel für die Gesamtstrahlung  $E$  eines Metalles in Abhängigkeit von der Temperatur

$$\begin{aligned} E &= 2\pi c_1 \cdot 0,365_2 \sqrt{\varrho} \int_0^\infty \lambda^{-5,5} \left\{ e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1 \right\}^{-1} d\lambda \\ &= 2\pi \cdot \frac{c_1}{c_2^{4,5}} \cdot 0,365_2 \Gamma(4,5) \sqrt{\varrho} T^{4,5} \end{aligned}$$

und für das Gesamtemissionsvermögen

$$e_g = \frac{E}{E_0},$$

wo  $E_0$  die Gesamtstrahlung des schwarzen Körpers gleicher Temperatur bezeichnet mit  $c_2 = 1,43 \text{ cm} \cdot \text{Grad}$

$$e_g = 0,365_2 \frac{\Gamma(4,5)}{\Gamma(4)} \sqrt{\frac{\varrho T}{c_2}} = 0,576_6 \sqrt{\varrho T}. \quad (2)$$

Hierin ist  $\varrho$  noch Temperaturfunktion; mit der groben Näherung

$$\varrho = \varrho_0 \cdot \frac{T}{273},$$

$\varrho_0$  auf  $0^\circ \text{C}$  bezogen, wird

$$e_g = 0,0349 \sqrt{\varrho_0} T.$$

<sup>1</sup> DRUDE, P.: Physik des Äthers. Stuttgart 1894. 574; PLANCK, M.: Berl. Ber. 278. 1903.

<sup>2</sup> ASCHKINASS, E.: Ann. d. Physik 17, 960. 1905.

FOOTE<sup>1</sup> erweiterte diese Betrachtung dadurch, daß er auch das zweite Glied der Reihe (1) heranzog; es ergibt sich dann ( $c_2 = 1,43 \text{ cm} \cdot \text{Grad}$ )

$$e_g = 0,576_6 \sqrt{\rho T} - 0,178_7 \rho T. \quad (3)$$

Die Gültigkeit der Gl. (2) und (3) ist auf tiefe Temperaturen beschränkt, wo die ausgestrahlte Energie vornehmlich dem langwelligen Spektralbereich angehört, für den der Körper als Kontinuum betrachtet werden kann und optische Eigenschwingungen ohne Einfluß sind. Um bei Isolatoren auf Grund der MAXWELLSchen Theorie ihre Gesamtstrahlung berechnen zu können, müßte sie wesentlich jenseits des langwelligsten Absorptionsgebietes liegen. Da sich die Gebiete selektiver, teils metallischer Reflexion bei vielen Isolatoren bis weit in das langwellige Ultrarot erstrecken, kommt eine Berechnung der Wärmestrahlung aus dem durch die Dielektrizitätskonstante bestimmten Reflexionsvermögen höchstens im Einzelfall in Frage; ein für eine größere Isolatorengruppe gültiger Ausdruck für die Gesamtstrahlung ist so nicht zu erhalten. Für die neuerdings auftretenden Versuche, die Beteiligung etwa von Ofenbaustoffen an der Wärmeübertragung durch Strahlung zu ermitteln, ist es nötig, das Ultrarotspektrum der fraglichen Stoffe im einzelnen durchzumessen, auch deshalb, weil die oft in einer Gasatmosphäre bestehenden Strahlungsfelder starke Selektivitäten zeigen ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ).

**2. Die Abhängigkeit des Emissionsvermögens vom Emissionswinkel.** ULJANIN<sup>2</sup> hat gezeigt, daß das LAMBERTSche Kosinusetz für Metalle und Isolatoren unvereinbar mit den FRESNELSchen Reflexionsformeln ist. Experimentelle Untersuchungen von BAUER und MOULIN<sup>3</sup> an Platin, von WORTHING<sup>4</sup> an Wolfram und von HENNING und HEUSE<sup>5</sup> an Magnesiumoxyd ergaben, daß bis zu einem Emissionswinkel von etwa  $40^\circ$  das Kosinusetz gut erfüllt ist. Bei größeren Winkeln zeigen sich jedoch beträchtliche Abweichungen.

Bei Berücksichtigung der Abhängigkeit der Strahlungsintensität von der Emissionsrichtung ist das Gesamtemissionsvermögen eines nicht schwarzen Körpers, wenn  $\varphi$  den Emissionswinkel gegen die Normale bezeichnet,

$$e_g = \frac{E}{E_0} = \frac{\int_0^\infty E_{0\lambda} \cdot \int_0^\pi e_\lambda d \sin^2 \varphi \cdot d\lambda}{\int_0^\infty E_{0\lambda} d\lambda}. \quad (4)$$

Aus den FRESNELSchen Formeln folgt ferner für das Verhältnis der senkrecht zur Einfallsebene polarisierten Komponenten ( $\mathfrak{E}_s$ ,  $\mathfrak{R}_s$ ) des

<sup>1</sup> FOOTE, P. D.: Bull. Bur. Stand. **11**, 607. 1915; Journ. Wash. Acad. **5**, 1. 1915.

<sup>2</sup> ULJANIN, V.: Ann. d. Physik (3) **62**, 528. 1897.

<sup>3</sup> BAUER, E. u. MOULIN, M.: Compt. rend. **150**, 167. 1910.

<sup>4</sup> WORTHING, A. G.: Astrophys. Journ. **36**, 345. 1912.

<sup>5</sup> HENNING, F. u. HEUSE, W.: Zeitschr. f. Physik **10**, 111. 1922.

unter dem Winkel  $\varphi$  gegen die Normale einfallenden bzw. reflektierten Lichtes mit der im Falle eines Metalls komplexen Dielektrizitätskonstanten

$$\varepsilon' = \varepsilon - 60i \frac{\lambda}{\rho}$$

( $\varepsilon$  Dielektrizitätskonstante,  $\lambda$  Wellenlänge in cm,  $\rho$  elektrischer Widerstand in Ohm·cm) unter der Annahme  $\varepsilon = 1$

$$\Re s = \frac{A - \cos \varphi + iB}{A + \cos \varphi + iB},$$

wobei

$$A = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\sqrt{\frac{3600\lambda^2}{\rho^2} + \cos^4 \varphi} + \cos^2 \varphi}$$

und

$$B = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\sqrt{\frac{3600\lambda^2}{\rho^2} + \cos^4 \varphi} - \cos^2 \varphi}$$

ist. Durch Multiplikation mit der konjugiertkomplexen Gleichung erhält man das Reflexionsvermögen

$$r_s = \frac{\sqrt{\sqrt{\frac{3600\lambda^2}{\rho^2} + \cos^4 \varphi} + \cos^2 \varphi} - \sqrt{2} \cos \varphi}{\sqrt{\sqrt{\frac{3600\lambda^2}{\rho^2} + \cos^4 \varphi} + \cos^2 \varphi} + \sqrt{2} \cos \varphi}.$$

Für parallel zur Einfallsebene polarisierte Strahlung wird entsprechend

$$r_p = r_s \cdot M = r_s \cdot \frac{\sqrt{\sqrt{\frac{3600\lambda^2}{\rho^2} + \cos^4 \varphi} + \sin^2 \varphi} \operatorname{tg}^2 \varphi - 2A \sin \varphi \operatorname{tg} \varphi}{\sqrt{\sqrt{\frac{3600\lambda^2}{\rho^2} + \cos^4 \varphi} + \sin^2 \varphi} \operatorname{tg}^2 \varphi + 2A \sin \varphi \operatorname{tg} \varphi}.$$

Für das Reflexionsvermögen des unpolarisierten Lichtes folgt

$$r_{\lambda, \varphi} = r_s \frac{1+M}{2} = f\left(\frac{\lambda}{\rho}, \varphi\right); \quad (5)$$

für senkrechten Einfall ( $\varphi = 0$ ) geht dies über in die DRUDE-PLANCK'sche<sup>1</sup> Beziehung

$$r_{\lambda, \varphi} = r_{\lambda 0} = \frac{\sqrt{\sqrt{\frac{3600\lambda^2}{\rho^2} + 1} + 1} - \sqrt{2}}{\sqrt{\sqrt{\frac{3600\lambda^2}{\rho^2} + 1} + 1} + \sqrt{2}}. \quad (6)$$

Die von DAVISSON und WEEKS<sup>2</sup> auf graphischem Wege durchgeführte Integration

$$\int_0^1 e_{\lambda} \cdot d \sin^2 \varphi = \int_0^1 (1 - r_{\lambda, \varphi}) d \sin^2 \varphi$$

ergab, daß sich

<sup>1</sup> DRUDE, P.: Physik des Äthers. Stuttgart 1894. 574; PLANCK, M.: Berl. Ber. 278. 1903.

<sup>2</sup> DAVISSON, C. u. WEEKS, J. R.: Journ. Opt. Soc. Amer. 8, 581. 1924.

$$\frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} e_{\lambda} d \sin^2 \varphi}{1 - r_{\lambda 0}} = f\left(\frac{\rho}{\lambda}\right)$$

gut durch die empirische Beziehung

$$f\left(\frac{\rho}{\lambda}\right) = 1 + 0,305 e^{-1,3368 \sqrt{\frac{\rho}{\lambda}}} \quad (7)$$

darstellen läßt. Aus (6) und (7) ergibt sich durch Reihenentwicklung und Multiplikation

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} (1 - r_{\lambda \varphi}) d \sin^2 \varphi = 0,476 \cdot \left(\frac{\rho}{\lambda}\right)^{\frac{1}{2}} - 0,236 \cdot \frac{\rho}{\lambda} + 0,139 \left(\frac{\rho}{\lambda}\right)^{\frac{3}{2}} - 0,0662 \left(\frac{\rho}{\lambda}\right)^2.$$

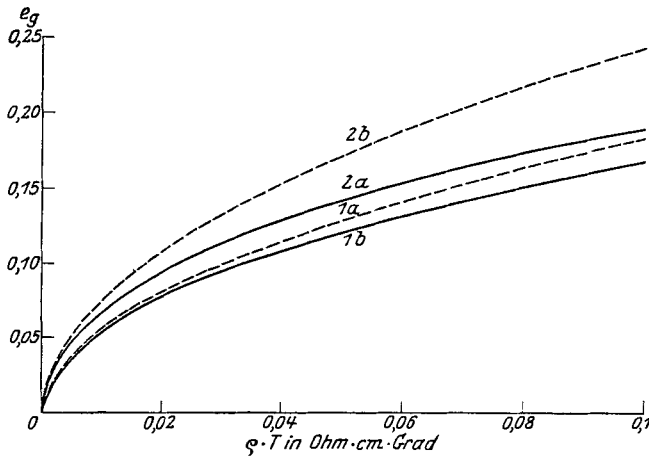


Abb. 1. Gesamtemissionsvermögen  $e_g$  eines Metalls in Abhängigkeit von  $\rho T$ ;  $\rho$  = spez. elektr. Widerstand. 1 senkrechte Emission, a nach ASCHKINASS, b nach FOOTÉ; 2 Emission bei Berücksichtigung der Winkelabhängigkeit, a nach DAVISSON u. WEEKS, b nach E. SCHMIDT.

Endlich folgt, wenn man diesen Wert in Gl. (4) einsetzt, für das Gesamtemissionsvermögen der Metalle ( $c_2 = 1,432 \text{ cm} \cdot \text{Grad}$ )

$$e_g = 0,751 (\rho T)^{\frac{1}{2}} - 0,632 (\rho T) + 0,670 (\rho T)^{\frac{3}{2}} - 0,607 (\rho T)^2 \dots, \quad (8)$$

wogegen die FOOTÉsche Beziehung (3) mit dem gleichen  $c_2$  und um ein Glied erweitert

$$e'_g = 0,576 (\rho T)^{\frac{1}{2}} - 0,178 (\rho T) + 0,044 (\rho T)^{\frac{3}{2}} \dots$$

ist.

E. SCHMIDT<sup>1</sup> kommt durch eine Reihe von Vereinfachungen für das Gesamtemissionsvermögen auf ähnlichem Wege zu der mit  $\frac{4}{3}$  multiplizierten ASCHKINASSschen Gleichung.

Wie Abb. 1 zeigt, kann der Fehler, den man bei Benutzung dieser

<sup>1</sup> SCHMIDT, E.: Beihefte z. Gesundheitsing. Reihe 1, 20. München und Leipzig 1927.

Beziehung begehrt, jedoch größer sein als wenn man die Abhängigkeit der Strahlung vom Winkel nicht berücksichtigt. E. SCHMIDT<sup>1</sup> weist in diesem Zusammenhang auf einen Fehler von 0,5 bis 0,7 vH bei den Bestimmungen der Konstanten  $\sigma$  des STEFAN-BOLTZMANNSSCHEN Strahlungsgesetzes von SHAKESPEAR<sup>2</sup>, WESTPHAL<sup>3</sup> und HOFFMANN<sup>4</sup> hin, der durch die Nichtberücksichtigung des Faktors  $\frac{4}{3}$  bei der Messung des Emissionsvermögens des blanken Metalles entstehen soll. Abgesehen davon, daß der Faktor  $\frac{4}{3}$  einen zu großen Wert für die Metallstrahlung ergibt, weist WESTPHAL<sup>5</sup> ausdrücklich darauf hin, daß bei seinen Messungen möglichst Strahlen von allen Emissionswinkeln zu dem Empfänger gelangten. Allerdings ist der WESTPHALSCHES Wert aus anderen Gründen<sup>6</sup> unsicher.

## II. Übersicht über die experimentellen Arbeiten.

1. **Arbeiten nach der Thermosäulenmethode.** Es sei zunächst an zwei ältere Arbeiten über die Gesamtstrahlung des Platins erinnert. PASCHEN<sup>7</sup> erhitzte zwei vertikal angebrachte, aufeinandergelegte Bleche auf elektrischem Wege und maß ihre Temperatur durch ein zwischen ihnen eingeklemmtes Thermolement. Als Bolometer diente ihm ein berußter Platinstreifen. Er fand, daß im Intervall von 400 bis 1700° K die Gesamtstrahlung des Platins schneller als mit der vierten Potenz der Temperatur ansteigt. Dieses Resultat wurde bald durch die bekannten Messungen von LUMMER und KURLBAUM<sup>8</sup> an einem Kasten von Platinblech, in dessen Inneres ein Thermolement eingeführt war, bestätigt. Es ergab sich im Intervall von etwa 500 bis 1800° K angenähert ein linearer Anstieg des Gesamtemissionsvermögens mit der Temperatur, wie er der ASCHKINASSSCHEN Beziehung entspricht (Abb. 2)\*; ihre Werte für das Emissionsvermögen

T in ° K	492	654	795	1108	1481	1761
$e_g$	0,039	0,060	0,075	0,111	0,154	0,179

bleiben hinter den später mitzuteilenden Ergebnissen eigener Messungen etwas zurück.

<sup>1</sup> Siehe Anmerkung 1 S. 346.

<sup>2</sup> SHAKESPEAR, G. A.: Proc. of the Roy. Soc. of London (A) **86**, 180. 1911.

<sup>3</sup> WESTPHAL, W.: Verhandl. d. dtsh. physikal. Ges. **14**, 987. 1912 u. **15**, 897. 1913.

<sup>4</sup> HOFFMANN, K.: Zeitschr. f. Physik **14**, 301. 1923.

<sup>5</sup> WESTPHAL, W.: Verhandl. d. dtsh. physikal. Ges. **14**, 996. 1912.

<sup>6</sup> GERLACH, W.: Jahrb. d. Rad. u. Elektronik **15**, 138. 1918.

<sup>7</sup> PASCHEN, F.: Ann. d. Physik (3) **49**, 50. 1893.

<sup>8</sup> LUMMER, O. u. KURLBAUM, F.: Verhandl. d. dtsh. physikal. Ges. (1) **17**, 106. 1898.

\* In den Abbildungen stellen die ausgezogenen Kurven das nach der Thermosäulenmethode gemessene Gesamtemissionsvermögen, die gestrichelten Kurven die wattmetrisch gemessenen Werte dar.

SIEGL<sup>1</sup> maß mit Hilfe einer RUBENSSchen Thermosäule die Strahlung von 29 Gesteinen im Temperaturintervall von etwa 330 bis 475° K, sowie die des Wassers zwischen 290 und 330° K und die des Eises bei etwa 217 und 255° K. Die Steine wurden in der Form von 5 bis 6 cm breiten und 0,3 bis 1 cm dicken Platten auf einer Schieferplatte befestigt, die elektrisch durch eine Platinspirale gleichmäßig erhitzt wurde. Die vertikal gestellte, strahlende Oberfläche war eben abgeschliffen. Zur Temperaturmessung war in die Oberfläche der Gesteine eine geradlinige Nute so tief eingeritzt, daß das 0,1 mm dicke Thermolement — Eisen-Neusilber — gerade unter der Oberfläche ver-

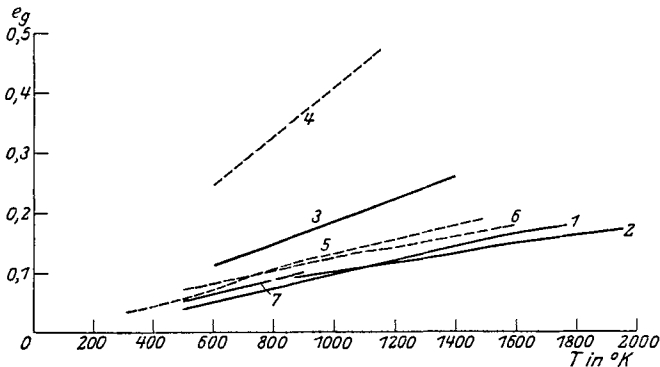


Abb. 2. Gesamtemissionsvermögen des Platins. 1 LUMMER-KURLBAUM; 2 FOOTE; 3 KAHANOWICZ; 4 SUYDAM, 5 DAVISSON u. WEEKS; 6 GEISS; 7 SCHMIDT u. FURTHMANN.

schwand. SIEGL fand, daß sich die Gesamtstrahlung der von ihm untersuchten Körper in allen Fällen durch eine Gleichung von der Form

$$E = kT^m$$

darstellen ließ. Die Werte für die Konstanten  $k$  und  $m$  sind in der am Schluß angeführten tabellarischen Übersicht angegeben.

RANDOLPH und OVERHOLSER<sup>2</sup> verglichen die Gesamtstrahlung von oxydierten Metalloberflächen bei Temperaturen unter 1000° K mit der des schwarzen Körpers. Der Strahler in der Form einer ebenen, kreisförmigen, blanken Scheibe, die durch ein an die Rückseite angepreßtes Widerstandsband erhitzt wurde, wurde, um eine gleichmäßige, für die Strahlungsmessungen unveränderliche Oxydschicht zu erhalten, zunächst eine Zeitlang auf eine Temperatur aufgeheizt, die höher lag, als die späteren Versuchstemperaturen. Zur Temperaturmessung diente ein mit einem Schraubchen an die Rückseite des Strahlers angepreßtes Thermolement. Der Empfänger bestand aus einer mit Platinschwarz

<sup>1</sup> SIEGL, K.: Wien. Ber. 116, IIa, 1203. 1907.

<sup>2</sup> RANDOLPH, C. P. u. OVERHOLSER, M. J.: Physical review (2) 2, 144. 1913.

bedeckten Platinscheibe, auf deren Rückseite ein Wismut-Eisen-Thermoelement aufgelötet war (Abb. 3, 4, 5; Zahlentafel 1).

Zahlentafel 1. Gesamtemissionsvermögen einiger Metalloxyde nach RANDOLPH und OVERHOLSER.

Material	Temperatur in °K		
	473	675	873
Zink, oxydiert . . . . .	—	0,110	—
Aluminium, oxydiert . . . . .	0,113	0,153	0,192
„calorized“ Kupfer, oxydiert . . . . .	0,180	0,185	0,190
Gußeisen . . . . .	0,210	—	—
Nickel, oxydiert . . . . .	0,369	0,424	0,478
Monelmetall, oxydiert . . . . .	0,411	0,439	0,463
Kupfer, oxydiert . . . . .	0,568	0,568	0,568
Messing, oxydiert . . . . .	0,610	0,600	0,589
Blei, oxydiert . . . . .	0,631	—	—
Gußeisen, oxydiert . . . . .	0,643	0,710	0,777
Stahl, oxydiert . . . . .	0,790	0,788	0,787
„calorized“ Stahl, oxydiert . . . . .	0,521	0,547	0,570

WESTPHAL<sup>1</sup> und HOFFMANN<sup>2</sup> haben im Zusammenhang mit ihren  $\sigma$ -Bestimmungen nach der verbesserten SHAKESPEARSchen Methode die Strahlung eines Kupferzylinders zwischen 350 und 420° K bzw. 350 und 480° K gemessen. Die Heizung des Zylinders erfolgte durch eine unter der äußeren Mantelfläche in einer spiralförmigen Nute angebrachte Heizwicklung, die Temperaturmessung mit einem Thermoelement, das sich in einer Bohrung dicht unter der Oberfläche befand. Als Empfänger dienten in beiden Fällen schwarze RUBENSSche Thermosäulen. Die von HOFFMANN gemessenen Werte des Gesamtemissionsvermögens des Kupferkörpers liegen etwas höher als die von WESTPHAL, der bei etwa 390° K  $e_g = 0,023$  findet. Eine beobachtete schwache Oxydation blieb bei

WESTPHAL ohne Einfluß auf die Werte  $e_g$ . Als Schwärzungsmittel für den Zylinder benutzte er schwarzen Mattlack, für den sich ein Emissionsvermögen  $e_g = 0,910$  ergab; für Kerzenruß fand er  $e_g = 0,952 \pm 0,002$

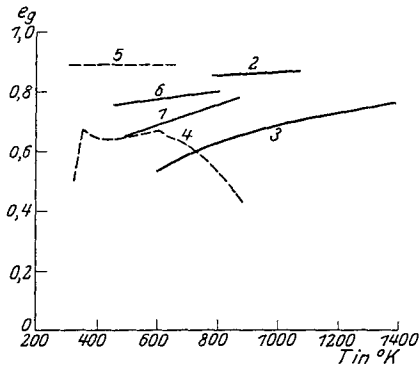


Abb. 3. Gesamtemissionsvermögen des Eisenoxyds. 1 RANDOLPH u. OVERHOLSER oxyd. Gußeisen; 2 BURGESS u. FOOTE; 3 KAHANOWICZ; 4 LANGMUIR oxyd. Gußeisen; 5 WAMSLER matt oxyd.; 6 SCHMIDT u. FURTHMANN oxyd. Elektrolyteisen.

<sup>1</sup> WESTPHAL, W.: Verhandl. d. dtsh. physikal. Ges. (2) 14, 987. 1912 u. 15, 897. 1913.

<sup>2</sup> HOFFMANN, K.: Zeitschr. f. Physik 14, 301. 1923.



im Temperaturgebiet 370 bis 545° K. HOFFMANN untersuchte die Strahlung von Ruß, Platinmohr und einem Gemisch von Ruß und Natronwasserglas, die auf ebene Scheiben aufgetragen waren, bei Temperaturen zwischen 370 und 460° K. In die Seitenwände eines mit Flüssigkeit (Wasser, Toluol, Terpentinöl und Anilin) gefüllten kupfernen Heizkastens wurde ein schwarzer Körper und drei mit den Schwärzungsmitteln bedeckte Messingplatten eingesetzt und ihre Strahlung mit Hilfe der Thermosäule verglichen. Die Ergebnisse für Platinmohr und Ruß stimmen mit älteren von KURLBAUM<sup>1</sup>, die für das Ruß-Natron-Wasserglas-Gemisch mit eigenen Meßergebnissen innerhalb der Fehlergrenzen überein. Auch AUER<sup>2</sup> hat die Emission geschwärzter

Flächen bei Temperaturen bis 575° K in Abhängigkeit vom Druck untersucht.

In den letzten Jahren hat die Frage nach der Beteiligung der Strahlung am Wärmeübergang zu einer Reihe von Messungen der Strahlung technischer Oberflächen geführt. E. SCHMID<sup>3</sup> maß die Strahlung von blanken und oxydierten Metallen und Legierungen (Messing, Kupfer, Eisen, Aluminium), von Anstrichen, Lacken, feuerfesten Materialien usw. bei Zimmertemperatur;

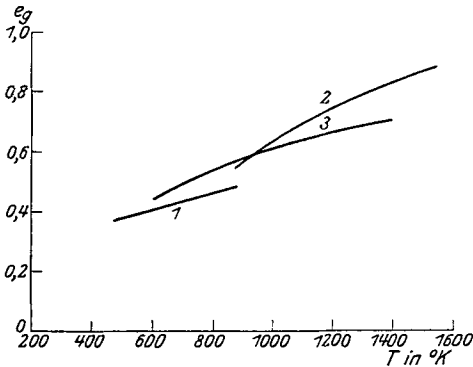


Abb. 4. Gesamtemissionsvermögen des Nickeloxys. 1 RANDOLPH u. OVERHOLSER; 2 BURGESS u. FOOTE; 3 KAHANOWICZ.

er schätzt die Genauigkeit seiner Ergebnisse auf  $\pm 1$  vH der Strahlung des schwarzen Körpers, was für die untersuchten Metalle, deren Emissionsvermögen zwischen 0,10 und 0,04 liegt, einen Fehler von  $\pm 10$  bis 25 vH bedeutet. Seine Ergebnisse sind aus der Übersichtstabelle zu entnehmen. POLAK<sup>4</sup> bestimmte das Gesamtemissionsvermögen einiger feuerfester Steine und oxydierter Eisen- und Stahlscheiben im Temperaturbereich von 1050 bis 1400° K. Der orientierenden Bedeutung für den Techniker wegen seien beispielsweise einige Ergebnisse genannt; er fand

für Silikasteine (Oberfläche rau)  $e_g = 0,8$  bei 1000° C, 0,85 bei 1100° C;  
für Schamottesteine (Oberfläche glasiert)  $e_g = 0,75$  bei 1000° C;  
für Stahlblech (Oberfläche geschliffen)  $e_g = 0,55$  bei 940° C, 0,61 bei 1100° C.

<sup>1</sup> KURLBAUM, F.: Verhandl. d. dtsch. physikal. Ges. 1895. 1.

<sup>2</sup> AUER, H.: Ann. d. Physik (4) 77, 103. 1925.

<sup>3</sup> SCHMID, E.: Beihefte z. Gesundheitsing. Reihe 1, 20. 1927.

<sup>4</sup> POLAK, V.: Zeitschr. f. techn. Physik 8, 307. 1927.

Das Emissionsvermögen als Materialkonstante wird hier offenbar stark durch die schwer zu definierende Oberflächenbeschaffenheit der Körper beeinflusst.

Ausgedehnte Messungen an 40 feuerfesten Stoffen stellte WETZLER<sup>1</sup> zwischen 873 und 1273° K an. Die Heizung der Strahler erfolgte teilweise, wie bei POLAK, durch ein Wasserstoff-Sauerstoff-Gebläse, zeitweilig durch ein Leuchtgas-Sauerstoff-Gebläse. Während POLAK angibt, daß die Flammenstrahlung die Messung nicht beeinträchtigte, maß WETZLER einwandfreier bei abgestellter Flamme und fallender Temperatur. Zur Temperaturmessung zerbrach er die Steine senkrecht zur Oberfläche, legte die Lötstelle eines Pt/PtRh-Thermoelementes in die Kante zwischen Oberfläche und Bruchfläche und preßte die Bruchstücke in ihrer ursprünglichen Lage wieder zusammen. Er fand in Übereinstimmung mit POLAK in allen Fällen eine Zunahme des Emissionsvermögens mit der Temperatur. WETZLER gibt für die geringer strahlenden Steine in seinem Temperaturmeßbereich eine Zunahme von  $e_g$  von 0,65/0,70 auf 0,75, für die stärker strahlenden Steine von 0,80/0,85 auf 0,85/0,90 an.

Eine Reihe von Autoren benutzte als Empfänger ein sogenanntes „Gesamtstrahlungs-pyrometer“. Bei diesen Instrumenten wird die von dem Körper ausgesandte Strahlung durch eine Linse oder einen Hohlspiegel auf die Lötstelle eines Thermoelementes konzentriert. Da Glas die Strahlung oberhalb 3  $\mu$  nicht und auch zwischen 1,5 und 3  $\mu$  nur einen mit zunehmender Wellenlänge abnehmenden Bruchteil der auffallenden Strahlung durchläßt, das Emissionsvermögen der meisten Körper aber mit abnehmender Wellenlänge zunimmt, ist das mittlere Emissionsvermögen im Durchlässigkeitsbereich der Linse („wirksames Emissionsvermögen“) meist größer als das Gesamtemissionsvermögen<sup>2</sup>. Das gleiche

<sup>1</sup> WETZLER: Diss. Darmstadt 1927.

<sup>2</sup> Eine besondere Bedeutung erhält der Vorgang durch die häufige Verwendung der Gesamtstrahlungs-pyrometer zu Temperaturmessungen in verschiedenen Zweigen der industriellen Technik. Die in Deutschland gebräuchlichsten Instrumente dieser Art sind mit einer Glaslinse versehen. Sie werden nach Eichung vor einem schwarzen Körper zur Bestimmung einer „schwarzen Gesamtstrahlungstemperatur“ benutzt, deren Berichtigung auf die Temperatur des Strahlers von seinem Absorptionsvermögen abhängt, das in den meisten Fällen weder in seiner spektralen Verteilung, noch in seiner Temperaturabhängigkeit genau genug bekannt ist. Bei gleicher Gesamtstrahlung eines schwarzen Körpers und eines nicht schwarzen Körpers ist die Temperatur des letzteren höher als die des schwarzen. Daher ist das spektrale Energiemaximum, wenn man von einem außergewöhnlichen Verlauf des Absorptionsvermögens absieht, gegen das des schwarzen Körpers nach kürzeren Wellen verschoben, d. h. der relative Anteil der kurzwelligen Strahlung, die von der Glaslinse durchgelassen wird, an der Gesamtstrahlung ist für den nicht schwarzen Körper noch größer als im Falle gleicher Temperatur der beiden Körper. Es wird infolgedessen immer zweckmäßig sein, bei Messungen an nicht schwarzen Körpern Instrumente mit einer Linse zu benutzen, deren

ist, wenn auch in geringerem Maße, für Linsen aus Quarz und Flußspat der Fall, die die Strahlung bis zur Wellenlänge von etwa 4 bzw. 11  $\mu$  durchlassen. Ein Metallspiegel wirkt im umgekehrten Sinne wie eine Linse, da sein Reflexionsvermögen im kurzwelligen Spektrum geringer ist als im langwelligen. Der Einfluß der verschiedenen Linsenmaterialien und der eines Goldspiegels ist für den Fall des blanken Platins aus den Zahlentafeln 2 und 3 zu ersehen<sup>1</sup>. Messung und Rechnung<sup>1</sup> ergaben übereinstimmend, daß der Fehler des beobachteten Gesamtemissionsvermögens des Platins für den Fall der Glaslinse bei 1000° K etwa 42 vH und bei 2000° K etwa 16 vH beträgt. Bei

Zahlentafel 2. Der von einer 1 cm dicken Schicht durchgelassene Teil  $L$  der Platinstrahlung und  $L_0$  der schwarzen Strahlung.

$T$ in °K	$L$	$L_0$	Material	Schematisierter Verlauf der Durchlässigkeit $D_\lambda$
883	0,86	0,81	Flußspat	$D_{1\lambda} = 0,94$
1324	0,92	0,89	"	von $\lambda = 0$ bis 9 $\mu$
1986	0,93	0,92	"	$D_{2\lambda} = 0$ von $\lambda = 9 \mu$ bis $\infty$
880	0,30	0,22	Quarz	$D_{1\lambda} = 0,89$
1257	0,54	0,45	"	von $\lambda = 0$ bis 3,25 $\mu$
1760	0,72	0,64	"	$D_{2\lambda} = 0$ von $\lambda = 3,25 \mu$ bis $\infty$
953	0,14	0,10	Glas	$D_{1\lambda} = 0,92$
1362	0,35	0,27	"	von $\lambda = 0$ bis 1,5 $\mu$
1907	0,57	0,48	"	$D_{2\lambda} = 0,92 (\alpha \lambda + \beta)$ von $\lambda = 1,5$ bis 3 $\mu$ $D_{3\lambda} = 0$ von $\lambda = 3,0 \mu$ bis $\infty$

Zahlentafel 3. Der von einem Goldspiegel reflektierte Teil  $L$  der Platinstrahlung und  $L_0$  der schwarzen Strahlung.  
(Reflexionsvermögen des Goldes nach E. HAGEN u. H. RUBENS.  
Ann. d. Physik 11, 873. 1903.)

$T$ in °K	$L$	$L_0$
800	0,973	0,975
1400	0,965	0,968
2000	0,958	0,961

Durchlässigkeitsgrenze bei möglichst kurzen Wellen liegt. Will man die Anzeige der Meßgeräte auf die Temperatur des Strahlers korrigieren, so darf man zur Bestimmung des Anzeigefehlers nicht das wahre Emissionsvermögen verwenden, sondern nur das mit einem Instrument der betreffenden Art ermittelte „wirksame Emissionsvermögen“ des betreffenden Strahlers.

<sup>1</sup> SCHMIDT, H. u. FURTHMANN, E.: Mitt. a. d. K.-W.-I. f. Eisenforsch. 8, 103. 1926.

Instrumenten mit Flußspatlinsen nimmt der Fehler für Platin von etwa 5 vH bei 1000° K auf etwa 1 vH bei 2000° K ab. Der Einfluß der Absorption des Goldspiegels ist vernachlässigbar gering.

Bei den folgenden Messungen wurden stets Instrumente mit einem Goldspiegel oder einer Flußspatlinse verwandt. Die Linsenabsorption wurde allgemein nicht berücksichtigt. Messungen von THWING<sup>1</sup> mit einem Goldspiegelinstrument ergaben für das Gesamtemissionsvermögen des Gußeisens zwischen 1573° und 1675° K  $e_g = 0,29$ , für das flüssige Kupfer  $e_g = 0,14$ .

BURGESS<sup>2</sup> erhitze Kupfer in einem Schmelzofen und bestimmte das Gesamtemissionsvermögen des geschmolzenen Metalles und des Kupferoxydes mit einem Pyrometer mit Flußspatlinse. Zur Temperaturmessung diente dabei ein in die Schmelze eingeführtes Pt/PtRh-Thermoelement (Abb. 5). Für das flüssige Kupfer fand er zwischen 1348° und 1548° K einen Abfall des Emissionsvermögens von 0,16 auf 0,13.

BURGESS und FOOTE<sup>3</sup> beobachteten die Gesamtstrahlung von *Nickeloxyd* im Temperaturbereich von etwa 850 bis 1600° K. Ein Streifen Nickelfolie wurde elektrisch an Luft erhitzt, bis sich eine gleichmäßige, „genügend dicke“ Oxydschicht auf ihm gebildet hatte. Zur Temperaturmessung diente nach experimenteller Ermittlung des Emissionsvermögens für  $\lambda = 0,65 \mu$  ein HOLBORN-KURLBAUM-Pyrometer; das

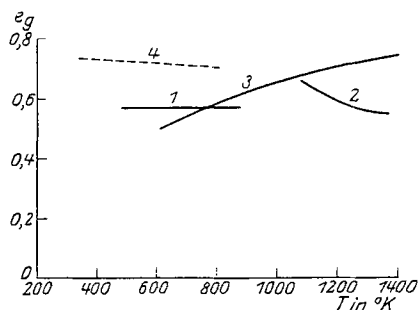


Abb. 5. Gesamtemissionsvermögen des Kupferoxyds. 1 RANDOLPH u. OVERHOLSER; 2 BURGESS; 3 KAHANOWICZ; 4 LANGMUIR.

Zahlentafel 4. Gesamtemissionsvermögen des Nickeloxyds nach BURGESS und FOOTE.

$T$ in °K	$e_g$	$T$ in °K	$e_g$
873	0,54	1273	0,75
923	0,59	1323	0,78
973	0,62	1373	0,81
1023	0,65	1423	0,84
1073	0,68	1473	0,86
1123	0,70	1523	0,865
1173	0,72	1573	0,867
1223	0,735		

<sup>1</sup> THWING, CH. B.: Physical review (1) 26, 190. 1908.

<sup>2</sup> BURGESS, G. K.: Bull. Bur. Stand. 6, 111. 1909.

<sup>3</sup> BURGESS, G. K. u. FOOTE, P. D.: Ebenda 11, 41. 1915.

Gesamtemissionsvermögen wurde mit Flußspatlinsen-Instrumenten und Goldspiegelpyrometern gemessen. Die in Abb. 4 dargestellten Ergebnisse sind Mittelwerte aus Beobachtungen mit zehn verschiedenen Instrumenten (siehe Zahlentafel 4). Auf dem gleichen Wege maßen sie<sup>1</sup> die Gesamtstrahlung des Eisenoxydes. Die Versuche wurden sehr erschwert — für höhere Temperaturen unmöglich gemacht — durch die unregelmäßige Beschaffenheit der Oberfläche infolge des Abblätterns des Eisenoxydes. Die von ihnen angegebenen Werte des Gesamtemissionsvermögens (Abb. 3) sind

$T$ in °K	773	873	973	1073	1173	1273	1373	1473
$e_g$	0,85	0,85	0,86	0,87	0,87	0,88	0,88	0,89;

sie sind nur zum Teil gemessen; für Temperaturen oberhalb 1100° K sind die Werte für das Emissionsvermögen durch graphische Extrapolation gewonnen.

FOOTE<sup>2</sup> fand auf demselben Wege für die Gesamtemission eines Platinstreifens, den er mit drei verschiedenen FÉRY-Pyrometern anvisierte, im Temperaturgebiet von etwa 1200 bis 1900° K eine gute Übereinstimmung mit der von ihm erweiterten ASCHKINASSSchen Gleichung (3). Für die Temperaturmessung mit dem HOLBORN-KURLBAUM-Pyrometer benutzte er den ziemlich gesicherten Wert  $e_{\lambda=0,65\mu} = 0,33$ , dessen Unabhängigkeit von der Temperatur in mehreren Untersuchungen ermittelt wurde, während allerdings andere Autoren eine geringe Temperaturabhängigkeit beobachteten<sup>3</sup>. Die in Abb. 2 dargestellten Werte des Gesamtemissionsvermögens ( $e_g = 0,03$  bei  $T = 273^\circ$  K, 0,108 bei 1073° und 0,175 bei 1973°) sind von FOOTE nach Gl. (3) bestimmt; die Abweichungen der gemessenen Werte von den berechneten waren im allgemeinen geringer als  $\pm 0,01$ . Eine derartige Übereinstimmung mit den theoretischen Werten ist jedoch wegen des Verlaufs des spektralen Emissionsvermögens vor allem bei hohen Temperaturen nicht zu erwarten und wurde auch durch die eigenen Messungen nicht bestätigt.

Ebenfalls ein FÉRY-Pyrometer benutzte KAHANOWICZ<sup>4</sup> bei Messungen der Gesamtstrahlung einer Reihe von Metallen und Oxyden. Sie gibt für die Gesamtstrahlung der Oxyde allgemein eine Beziehung von der Form

$$E = C \cdot e^{-\frac{b}{T}} T^4,$$

<sup>1</sup> BURGESS, G. K. u. FOOTE, P. D.: Bull. Bur. Stand. 12, 83. 1915.

<sup>2</sup> FOOTE, P. D.: Bull. Bur. Stand. 11, 607. 1915; Journ. of Washington Acad. 5, 1. 1915.

<sup>3</sup> Siehe die Zusammenstellung bei A. G. WORTHING, Physical review (2) 28, 174. 1926.

<sup>4</sup> KAHANOWICZ, M.: Atti d. R. accad. dei Lincei, rendiconti (5) 30 (2) 132, 178. 1921; 31 (1) 313. 1922.

worin  $C$  und  $b$  Konstanten darstellen, von denen jedoch nur  $b$  charakteristisch für das Oxyd ist, während  $C$  für alle untersuchten Oxyde denselben Wert hat. Für Metalle lassen sich ihre Versuchsergebnisse zumeist durch eine Gleichung von der Form

$$E = k T^m$$

darstellen. Die Eichung des Empfängers mit schwarzer Strahlung fehlt. Die Annahme der Verfasserin, daß die Konstante  $C = 1,34^{-10}$  (wenn  $E$  in Skalenteilen des Galvanometerausschlages ausgedrückt ist) der  $\sigma$ -Konstanten entspricht, wird mit der angeblichen Übereinstimmung mit den Werten von BURGESS und FOOTE für Nickeloxyd (Abb. 4) in wenig zuverlässiger Weise begründet. Die Ergebnisse sind in die tabellarische Übersicht und in die Abb. 2, 3, 4, 5, 6 mitaufgenommen worden. KAHANOWICZ gibt für Platin  $m = 5,1$ , für Gold  $m = 4,9$

an, während aus den beigefügten Zahlentafeln in beiden Fällen ein linearer Verlauf des Emissionsvermögens mit der Temperatur ( $m = 5$ ) zu entnehmen ist. Eine weitere grobe Unsicherheit der Resultate besteht darin, daß KAHANOWICZ es für möglich hält, daß Strahlung von den Ofenwänden infolge ungenügender Abblendung unmittelbar auf den Empfänger fiel.

Aber auch wenn das nicht der Fall wäre, hat ihre Versuchsanordnung besonders für die Messung an Metallen das Bedenken, daß der Strahler die Strahlung der Ofenwände zum Empfänger reflektiert. Dementsprechend stimmen auch die gemessenen Werte des Gesamtemissionsvermögens nicht etwa mit den aus dem Widerstand zu berechnenden Werten überein, wie die Verfasserin meint, sondern sie sind viel zu groß gefunden worden (bei Gold um etwa eine Zehnerpotenz). Im Verlauf des Gesamtemissionsvermögens wurde in dem Temperaturgebiet der magnetischen Umwandlung des Eisens, Nickels und Nickelstahls bzw. im Rekristallisationsgebiet des Silbers eine deutliche Änderung gefunden. Bei den eigenen Messungen konnte bei der magnetischen Umwandlung des Nickels keine Änderung des Gesamtemissionsvermögens beobachtet werden. KAHANOWICZ findet hier eine Abnahme des Emissionsvermögens um etwa 10 vH, die sich deutlich hätte

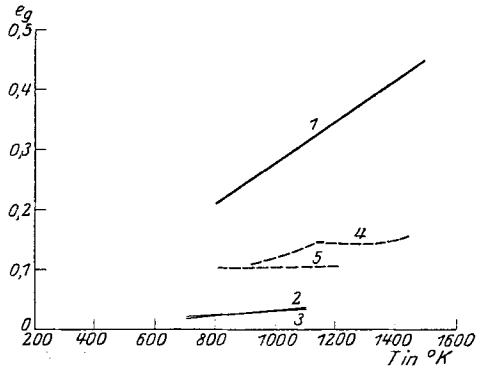


Abb. 6. Gesamtemissionsvermögen des Goldes und des Silbers. Gold 1 KAHANOWICZ; 2 SCHMIDT u. FURTHMANN; Silber 3 SCHMIDT u. FURTHMANN; 4 KAHANOWICZ; 5 SUYDAM.

zeigen müssen (Gavanometerausläge von etwa 60 mm); daß im Gebiete der magnetischen Umwandlung der ferromagnetischen Stoffe eine dem Verlauf des elektrischen Widerstands entsprechende Än-

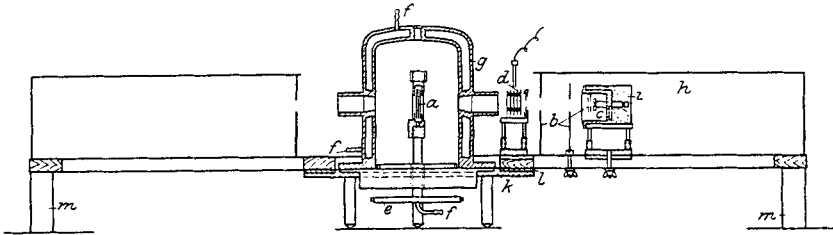


Abb. 7. Anordnung zur Messung der Gesamtstrahlung. *a* Strahler; *b* Blenden; *c* Empfänger; *d* Klappe; *e* Stromzuführungen; *f* Wasserkühlung; *g* Gehäuse; *h* Strahlungsschutz; *i* Watte; *k* fester Ring; *l* drehbarer Ring; *m* Stützen.

derung des Gesamtemissionsvermögens zu erwarten ist, steht außer Zweifel, zumal die Nickelisochromaten<sup>1</sup> von HAGEN und RUBENS diesen Effekt zeigen. Die Messungen von KAHANOWICZ können aber ihrer Unsicherheit wegen kaum als Beitrag zu dieser Frage aufgefaßt werden.

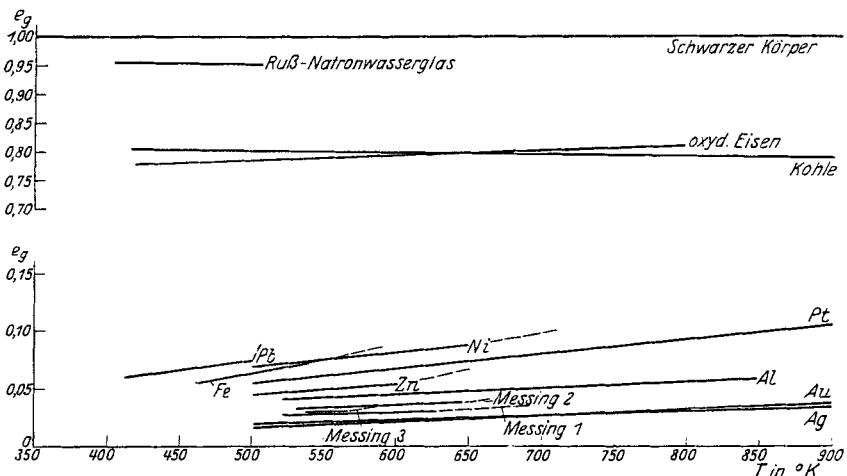


Abb. 8. Gesamtemissionsvermögen. (Nach SCHMIDT u. FURTHMANN.)

H. SCHMIDT und E. FURTHMANN<sup>2</sup> haben die Gesamtstrahlung in senkrechter Emission von Pt, Ag, Au, Zn, Ni, Fe, Al, Pb, drei Sorten Messing, Kohle, oxydiertem Eisen und einer nach dem Rezept von RUBENS und HOFFMANN hergestellten Ruß-Natron-Wasserglasfarbe gemessen. Die Gesamtanordnung zeigt Abb. 7.

<sup>1</sup> Vielleicht ist neben der Messung der Gesamtstrahlung insbesondere die Isochromatenbestimmung ein Hilfsmittel für die Erkenntnis des Mechanismus von Modifikationsänderungen.

<sup>2</sup> Erscheint demnächst in den Mitt. a. d. K.-W.-I. f. Eisenforsch.

Zwei Strahler wurden in einer gemeinsamen Heizvorrichtung aufgeheizt, während die beiden Empfänger, zwei VÖEGESCHE Thermoelemente<sup>1</sup>, auf einem um die Strahler drehbaren Gestell so angebracht waren, daß sie durch Drehung um einen Winkel von 180° abwechselnd vor den einen und vor den anderen Strahler gebracht werden konnten. Dadurch bot sich die Möglichkeit, zweimal die Strahlung der beiden Materialien unmittelbar zu vergleichen.

Der eine Strahler war stets das blanke Platin, der in dem benutzten Temperaturbereich bis 900° K ausgezeichnet konstant war.

Die Strahler wurden bei  $\alpha$  in Form kreisförmiger Bleche mit einem Stahlring auf die beiden Seiten einer mit Chromnickelband bewickelten Heizplatte aus Glimmer aufgepreßt. Zur besseren Temperaturverteilung waren auf beiden Seiten zwischen Strahler und Heizplatte isoliert Silberbleche gelegt. Zur Temperaturmessung dienten beiderseits Pt/PtRh-Thermoelemente, deren Lötstellen in einer feinen Bohrung im Strahlermittelpunkt befestigt und deren Schenkel

<sup>1</sup> VÖEGE, W.: Physikal. Zeitschr. 21, 288. 1920; 22, 119. 1921.

Zahlentafel 5. Gesamtmissionsvermögen  $e_g$  einiger Metalle (berechnet gemäß  $e_g = cT^n$  nach Zahlentafel 6).

Metall	Pt	Ag	Au	Zn	Ni	Fe	Al	Pb	Bemerkungen
400	—	—	—	—	—	—	—	—	<sup>1</sup> Die eingeklammerten Werte beziehen sich auf die reinen Metalle (HOLLNORR). <sup>2</sup> Nicht ausgeglichene Meßwerte.
450	—	—	—	—	—	—	—	—	
500	0,0542	0,0198	0,0180	0,0446	0,0697	0,0522	—	0,057 <sup>2</sup>	
550	0,0602	0,0214	0,0200	0,0489	0,0754	0,0642	0,0388	0,066 <sup>2</sup>	
600	0,0664	0,0230	0,0221	0,0532	0,0809	—	0,0416	0,075 <sup>2</sup>	
650	0,0726	0,0246	0,0242	—	0,0864	—	0,0443	—	
700	0,0788	0,0262	0,0263	—	—	—	0,0470	—	
750	0,0851	0,0278	0,0285	—	—	—	0,0496	—	
800	0,0914	0,0293	0,0306	—	—	—	0,0522	—	
850	0,0978	0,0308	0,0328	—	—	—	0,0547	—	
900	0,1043	0,0323	0,0350	—	—	—	0,0571	—	



hinter den Strahlern radial durch den Haltering herausgeführt waren. Der Strahler war von einer doppelwandigen, mit gleichtemperiertem Wasser gekühlten Eisenhaube (*g*) umgeben, die innen geschwärzt war. Die Empfänger, die auf den drehbaren Armen verschiebbar angeordnet waren, waren zur Fixierung der Nullage gegeneinandergeschaltet und mit doppeltem Strahlungsschutz (*h*) umgeben. Die wirksame Blende aus dickem Silberblech bei *d* war, wie alle anderen auf der dem Empfänger zugekehrten Seite geschwärzt. Für die Eichung der Anordnung wurde ein schwarzer Körper in Form eines mit siedendem Wasser geheizten Hohlraums benutzt.

Die Meßergebnisse sind in Abb. 8 (Zahlentafel 5) angegeben. Die gemessenen Werte des Gesamtemissionsvermögens der Metalle lassen sich im Temperaturbereich der Messungen bei Fehlerausgleich nach kleinsten Quadraten durch eine Gleichung von der Form

$$e_g = c \cdot T^n$$

darstellen, wobei die Werte von *n* in der Nähe von 1 liegen (vgl. Zahlentafel 6, Spalte 3); diese Beziehung kann aber immer nur eine

Zahlentafel 6. Emissionsvermögen  $e_g$  einiger Metalle  
nach H. SCHMIDT und E. FURTHMANN.

$$E = e_g \cdot \sigma \cdot T^4; \sigma = 5,76 \cdot 10^{-12} \text{ Watt} \cdot \text{cm}^{-2}.$$

1	2	3	4
Material	Temperaturbereich °K	$e_g = c \cdot T^n$	$e_g = \beta T + \alpha$
Pt	500—900	$5,327 \cdot 10^{-5} \cdot T^{1,114}$	$1,252 \cdot 10^{-4} \cdot T - 0,00863$
Ag	500—900	$1,068 \cdot 10^{-4} \cdot T^{0,84}$	$3,137 \cdot 10^{-5} \cdot T + 0,0041$
Au	500—900	$1,502 \cdot 10^{-5} \cdot T^{1,14}$	$4,231 \cdot 10^{-5} \cdot T - 0,0032$
Zn	500—600	$1,144 \cdot 10^{-4} \cdot T^{0,96}$	$8,60 \cdot 10^{-5} \cdot T + 0,0016$
Ni	500—650	$4,42 \cdot 10^{-4} \cdot T^{0,814}$	$1,124 \cdot 10^{-4} \cdot T + 0,0135$
Al	500—850	$4,16 \cdot 10^{-4} \cdot T^{0,73}$	$5,133 \cdot 10^{-5} \cdot T + 0,0137$

empirische Darstellung in einem bestimmten Temperaturbereich sein, da  $e_g$  mit steigender Temperatur nicht den Wert 1 überschreiten darf. Die für die einzelnen Metalle gefundenen Werte von *c* und *n* ergeben allerdings bei Extrapolation bis zum Schmelzpunkt sämtlich noch Werte, die weit unter 1 liegen, z. B. für Platin wird bei 2043° K  $e_g = 0,26$ .

Die Werte von *c* und *n* sind jedoch nur mit geringer Genauigkeit bestimmbar, die außer von der Zahl und dem Fehler der Einzelbeobachtungen, vor allem von der Größe des Temperaturbereichs der Messungen abhängig ist. Nimmt man einen Fehler des gemessenen Gesamtemissionsvermögens von  $\pm 0,0005$  Einheiten für die niedrigste und höchste Temperatur des durchmessenen Intervalles an, so kann z. B. für Platin, Silber und Gold zwischen 500 und 900° K, für Zink

Zahlentafel 7. Grenzwerte der Konstanten  $c$  und  $n$  der Gleichung  $e_g = c \cdot T^n$  bei einem Fehler von  $e_g$  von 0,0005 Einheiten.

1	2	3	4	5	
Material	Temperaturbereich in °K	$c$	$n$	Fehler von $e_g$ von 0,0005 Einh. in Prozent von $e_g$ bei der niedrigst.   bei der höchsten Temperatur	
Pt	500—900	$4,555 \cdot 10^{-5}$ ; $6,253 \cdot 10^{-5}$	1,138; 1,090	0,9	0,5
Ag	500—900	$0,710 \cdot 10^{-4}$ ; $1,760 \cdot 10^{-4}$	0,902; 0,764	2,5	1,6
Au	500—900	$0,991 \cdot 10^{-5}$ ; $2,459 \cdot 10^{-5}$	1,203; 1,060	2,8	1,4
Zn	500—600	$0,571 \cdot 10^{-4}$ ; $2,378 \cdot 10^{-4}$	1,070; 0,844	1,1	1,0

zwischen 500 und 600° K das Gesamtemissionsvermögen durch Gleichungen  $e_g = cT^n$  mit den Werten  $c$  und  $n$  dargestellt werden, die zwischen den in der 3. und 4. Spalte der Zahlentafel 7 enthaltenen

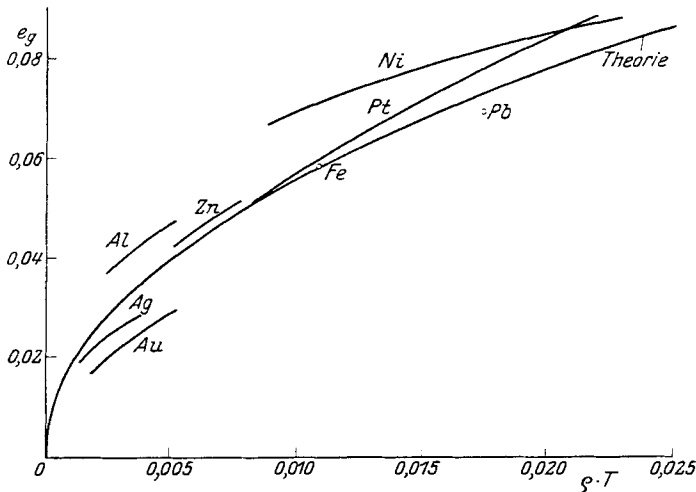


Abb. 9. Gesamtemissionsvermögen einiger Metalle in Abhängigkeit von  $\rho T$ .  $\rho$  = spez. elektrischer Widerstand.

liegen. Dem kleinsten Werte von  $c$  entspricht der größte von  $n$  und umgekehrt.

Wegen der Ungenauigkeit der Werte von  $c$  und  $n$  wurden die Versuchsergebnisse außerdem in der Form

$$e_g = \alpha + \beta T$$

dargestellt, worin die Konstante  $\beta$  sehr genau bestimmt werden kann (vgl. Zahlentafel 6, Spalte 4).

Bei den von den Messungen anderer Autoren teilweise stark abweichenden Ergebnissen war es zweckmäßig, die gemessenen Werte

des Gesamtemissionsvermögens der Metalle mit dem nach der MAXWELLSchen Theorie berechneten und mit den Ergebnissen der Ultrarotmessungen zu vergleichen. Wie wegen der auf lange Wellen beschränkten Gültigkeit der Beziehung

$$e_g = 0,5766 \sqrt{\rho T} - 0,1787 \rho T + \dots$$

zu erwarten war, ergaben sich für die einzelnen Metalle nach Bestimmung des spezifischen Widerstandes  $\rho$  mehr oder weniger große Abweichungen der gemessenen von den theoretischen Werten (Abb. 9). Die Reihenfolge der Metalle nach ihrem Gesamtemissionsvermögen und ihrem spezifischen Widerstand ist jedoch die gleiche. Eine Abweichung zeigen nur Gold und Silber bei tiefen Temperaturen, wo die Strahlung des Goldes etwas geringer gefunden wurde als die des Silbers. Bei etwa 680° K überschneiden sich jedoch die Kurven des Emissionsvermögens, so daß dann die Reihenfolge der Materialien nach Emissionsvermögen und Widerstand vollständig übereinstimmt. Bei der sehr geringen Strahlung von Gold und Silber und den daher bei tieferen Temperaturen sehr kleinen Galvanometerausschlägen, wozu noch der Umstand tritt, daß der Einfluß eines geringen Unterschiedes in der Güte der Politur bei den besonders gering strahlenden Metallen sich am stärksten auswirken muß, kann allerdings der Schnittpunkt nicht als völlig gesichert gelten. Auch FÖRSTERLING und FREDERICKSZ<sup>1</sup> fanden jedoch im Gegensatz zu HAGEN und RUBENS<sup>2</sup> bei ihren Reflexionsmessungen im Ultrarot für Gold bei Zimmertemperatur niedrigere Werte für das Emissionsvermögen als für Silber.

Bei den meisten Metallen sind die gemessenen Werte größer, bei Gold, Silber und Blei dagegen kleiner als die theoretischen (Abb. 9). Diese Abweichungen erklären sich durch den Vergleich mit den Ergebnissen der Ultrarotmessungen.

Abb. 10 gibt den spektralen Verlauf der Emissionsvermögen einzelner Metalle bei Zimmertemperatur nach den Reflexionsmessungen von HAGEN und RUBENS<sup>2</sup>, FÖRSTERLING und FREDERICKSZ<sup>1</sup> und COBLENTZ<sup>3</sup>. Zum Vergleich sind die mit der Beziehung

$$e_\lambda = 0,365_2 \left(\frac{\rho}{\lambda}\right)^{\frac{1}{2}} - 0,066_7 \frac{\rho}{\lambda} + \dots$$

berechneten Werte eingetragen. Wenn sich diese Kurven auch auf Zimmertemperatur beziehen, so läßt sich doch aus ihnen qualitativ der zu erwartende Verlauf des Gesamtemissionsvermögens ersehen, denn der Typus der Kurven mit dem starken Anstieg im kurzwelligen Spektrum wird auch bei höheren Temperaturen der gleiche sein, wenn

<sup>1</sup> FÖRSTERLING, K. und FREDERICKSZ, V.: Ann. d. Physik (4) 40, 201. 1913.

<sup>2</sup> HAGEN, E. und RUBENS, H.: Ebenda (4) 11, 873. 1903.

<sup>3</sup> COBLENTZ, W. W.: Bull. Bur. Stand. 2, 472. 1907; 16, 249. 1920.

auch der Knick weniger ausgeprägt ist. Bei den Metallen, bei denen der starke Anstieg des Emissionsvermögens über den theoretischen

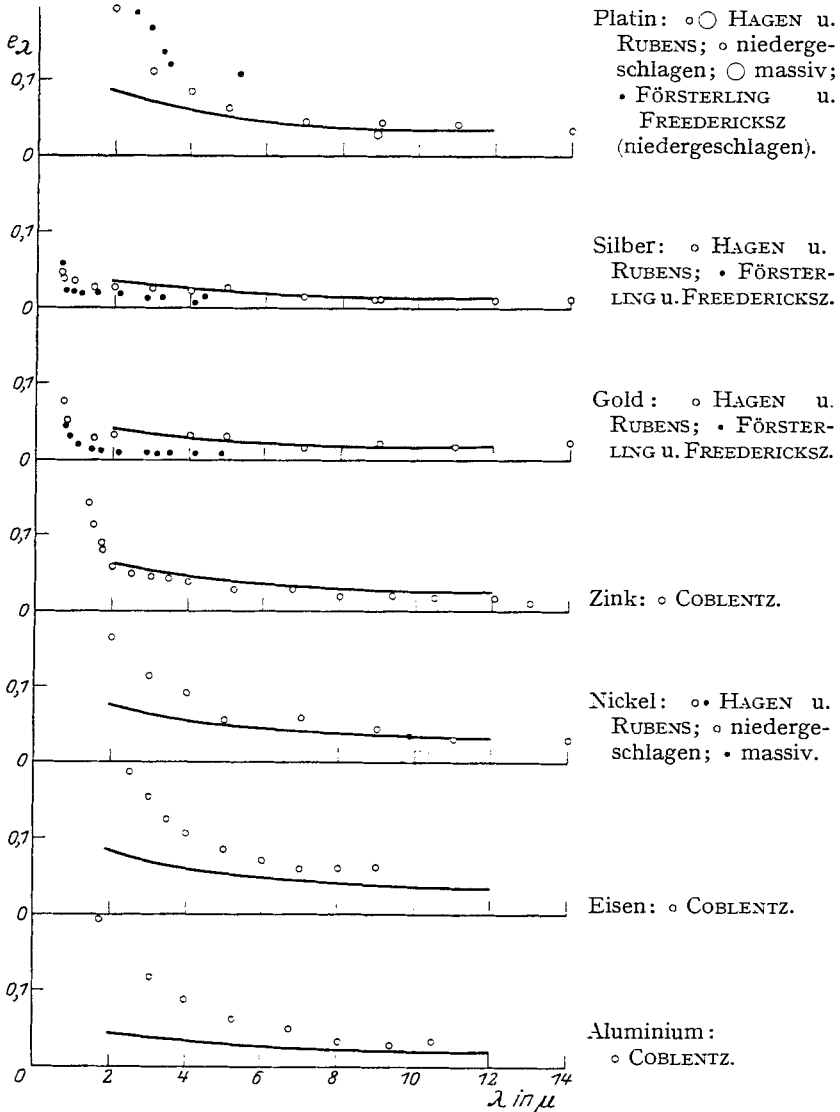


Abb. 10. Das spektrale Emissionsvermögen einiger Metalle bei Zimmertemperatur in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

Wert hinaus schon bei relativ langen Wellen eintritt (Platin, Nickel, Eisen, Aluminium), werden sich schon bei tieferen Temperaturen Abweichungen des Gesamtemissionsvermögens im Sinne zu großer Werte

zeigen. Die Messungen stimmen hiermit überein; die Werte für Aluminium und Nickel wie auch die für Platin sind größer als die berechneten. Nur der Wert für Eisen fällt mit der berechneten Kurve zusammen; der Meßbereich ist jedoch zu kurz. Bei Zink, bei dem der stärkere Anstieg des Emissionsvermögens erst bei etwa  $2\mu$  auftritt, stimmt der gemessene Wert des Gesamtemissionsvermögens bis auf wenige Prozent mit dem theoretischen Wert überein, während für Gold und Silber und auch für Blei die gemessenen Werte kleiner sind als die berechneten. Für Blei liegen spektrale Messungen bisher nicht vor. Bei Gold und Silber dagegen erklären sich die Abweichungen daraus, daß die Emissionsvermögen im fraglichen Ultrarotgebiet tiefer liegen, als es die Theorie fordert. Der Anstieg erfolgt hier erst im sichtbaren Teil des Spektrums, das bei den gewählten Versuchstemperaturen noch keine Rolle spielt.

Für Platin läßt sich das Gesamtemissionsvermögen auch für höhere Temperaturen aus den spektralen Messungen von HAGEN und RUBENS quantitativ einfach ermitteln; es ergibt sich eine sehr befriedigende Übereinstimmung mit den gemessenen Werten.

Bei einem Vergleich der für die Metalle gefundenen Emissionsvermögen mit den Werten früherer Beobachter fällt vor allem auf, daß diese fast allgemein höhere Werte fanden. Es kann jedoch angesichts der guten Übereinstimmung der neugewonnenen Werte mit den Ergebnissen der Ultrarotmessungen auf eine Diskussion verzichtet werden. LUMMER und KURLBAUM<sup>1</sup> fanden für das als Vergleichsstrahler fortlaufend benutzte Platin rund 20 vH kleinere Werte für das Emissionsvermögen. Der Grund für diese niedrigen Werte ist, wie schon E. ASCHKINASS<sup>2</sup> bemerkt, vermutlich in Versuchsmängeln zu suchen. Der Anstieg mit der Temperatur ist jedoch etwa der gleiche wie der bei den vorliegenden Messungen beobachtete. LUMMER und KURLBAUM geben für den Exponenten  $m$  des Gesamtstrahlungsgesetzes den Wert  $m = 4 + n = 5$  an. Dieser Wert ist jedoch abgerundet; die genauere Berechnung aus den Versuchsdaten (es liegen allerdings nur sechs Beobachtungen im Temperaturbereich von etwa 500 bis 1800° K vor; s. S. 347) zeigt, daß  $m$  zwischen 5,1 und 5,2 liegt; bei den eigenen Messungen wurde  $m = 5,114$  gefunden.

Außer den genannten blanken Metallen wurde die Strahlung eines *oxydierten Eisenblechs* (Elektrolyteisen; 0,75 mm dick, mit einer dichten, festhaftenden Oxydschicht bedeckt) gemessen. Das Emissionsvermögen zeigte einen geringen Anstieg mit der Temperatur von 0,78 bei 400° K auf 0,82 bei 800° K (Abb. 3, 8).

Die untersuchte *Kohle* — in Form einer 1 mm dicken Scheibe —

<sup>1</sup> LUMMER, O. und KURLBAUM, F.: Verhandl. d. dtsch. physikal. Ges. (1) 17. 106. 1928.

<sup>2</sup> ASCHKINASS, E.: Ann. d. Physik (4) 17, 960. 1905.

war T-Kohle<sup>1</sup> von der Firma Gebr. Siemens in Berlin-Lichtenberg. Der Aschegehalt wurde zu 0,9 vH ermittelt. Beim ersten langsamen Aufheizen ergab sich ein Anstieg des Gesamtemissionsvermögens von 0,72 bei 400° K auf 0,79 bei 900° K; nachdem die Kohle jedoch eine Zeitlang auf 900° K gehalten worden war, nahm das Emissionsvermögen mit steigender Temperatur ein wenig ab. Dieser Verlauf änderte sich bei wiederholtem Aufheizen nicht mehr (Abb. 8).

Das Emissionsvermögen der drei *Messingsorten* unterscheidet sich nur sehr wenig (Abb. 8). Die Analyse ergab für „Messing I“ (Dicke 0,45 mm) 73,2 vH Cu und 26,7 vH Zn, für „Messing II“ (Dicke 0,55 mm) 62,4 vH Cu und 37,8 vH Zn, und für „Messing III“ (Dicke 0,35 mm) 82,9 vH Cu und 17,0 vH Zn. Das „Messing II“ war verhältnismäßig stark verunreinigt, es enthielt 0,4 vH Pb und 0,3 vH Al. Das zinkreichste „Messing II“ strahlt am stärksten, während die beiden anderen Sorten fast das gleiche Emissionsvermögen haben. Die Messung konnte bei „Messing I“ und „Messing II“ bis etwa 630° K ausgedehnt werden, während bei dem kupferreichsten „Messing III“ sich die Oxydation schon bei 580° K bemerkbar machte.

Schließlich wurde das Emissionsvermögen des nach dem Vorgange von RUBENS und HOFFMANN öfter bei Strahlungsmessungen als Schwärzungsmittel benutzten Gemisches aus Ruß und Natronwasserglas bestimmt, das nach dem von HOFFMANN angegebenen Rezept hergestellt war. Es wurde mit einem feinen Haarpinsel unter mehrfacher Änderung der Strichrichtung auf ein blankes Eisenblech aufgetragen. Es ergab sich eine Abnahme des Gesamtemissionsvermögens von 0,957 bei 400° K auf 0,952 bei 500° K. Dieses Ergebnis steht in gutem Einklang mit dem von HOFFMANN, der eine Abnahme von 0,959 bei 373° K auf 0,947 bei 457° K findet.

**2. Arbeiten nach der wattmetrischen Methode.** Macht man die nur näherungsweise gültige Annahme, daß die Leitungs- und Konvektionsverluste eines heißen Körpers nur von seiner Form, nicht aber von seinem Material abhängen, so genügt es, die Gesamtenergieabgabe für eine Reihe von Körpern gleicher Form in Abhängigkeit von der Temperatur zu messen und zur Bestimmung der ausgestrahlten Energie die Leitungs- und Konvektionsverluste für einen einzigen Körper zu ermitteln. LANGMUIR<sup>2</sup> bestimmte im Temperaturbereich von 300 bis 900° K die Gesamtenergieabgabe von blanken und oxydierten Metallscheiben, berechnete für Silber die ausgestrahlte Energie nach der ASCHKINASSschen Gleichung, und bestimmte so die Konvektions- und Leitungsverluste seiner Strahler und ihr Emissionsvermögen. Die Unsicherheit dieser Methode geht auch aus den ge-

<sup>1</sup> Eine genauere Kennzeichnung des Materials war von der Firma nicht zu erfahren.

<sup>2</sup> LANGMUIR, J.: Transact. of the Americ. elektrochem. soc. 23. 299. 1913.

fundenen unregelmäßigen Werten des Gesamtemissionsvermögens hervor (Abb. 3 und 5); für blankes Gußeisen ergab sich  $e_g = 0,17$  bei  $400^\circ \text{K}$ .

In ähnlicher Weise bestimmte WIEGAND<sup>1</sup> das Gesamtemissionsvermögen zweier Nernststifte verschiedener Dicke und eines Stiftes aus Uranoxyduloxyd ( $\text{U}_3\text{O}_8$ ). Der gesamte Energieverbrauch an Luft ergab sich durch Strom- und Spannungsmessung, die Konvektions- und Leitungsverluste wurden durch Subtraktion des Wattverbrauches eines Kohlestabes im Vakuum und in einer Stickstoffatmosphäre ermittelt; ob die Leitungs- und Konvektionsverluste für Luft und Stickstoff die gleichen sind, erscheint zweifelhaft. Die Temperatur des Strahlers maß WIEGAND mit einem HOLBORN-KURLBAUM-Pyrometer; hierzu bestimmte er das Emissionsvermögen für  $\lambda = 0,65 \mu$ , indem er dünne Drähte aus einem Material von bekanntem Schmelzpunkt auf dem Stift zum Schmelzen brachte und gleichzeitig die Strahlungstemperatur der Oberfläche ermittelte; die Fehler, die durch Wärmeableitung durch den Schmelzdraht entstehen, wurden durch Schmelzen des Drahtes auf einem Kohlestab mit bekanntem Absorptionsvermögen bestimmt<sup>2</sup> (Zahlentafel 8).

Zahlentafel 8. Gesamtemissionsvermögen  $e_g$  des Nernststiftes und des Uranoxyduloxys nach WIEGAND (wattmetrisch).

T in °K	Nernststift 1,4 mm Durchm.	Nernststift 2,1 mm Durchm.	Uranoxyduloxystift ( $\text{U}_3\text{O}_8$ ) 1,6 mm Durchm.
	$e_g$	$e_g$	$e_g$
1173	—	—	0,771
1273	—	0,160	0,795
1373	0,133	0,163	0,790
1473	0,142	0,168	0,790
1573	0,158	0,203	0,785
1673	0,195	0,253	0,779
1713	—	—	0,791
1773	0,245	0,297	—
1873	0,309	0,359	—
1973	0,377	0,431	—
2073	0,481	0,482	—
2173	—	0,536	—
2273	—	0,611	—
2373	—	0,687	—
2473	—	0,735	—
2573	—	0,754	—

WAMSLER<sup>3</sup> bestimmte wattmetrisch das Gesamtemissionsvermögen einer Reihe technischer Materialien (Lampenuß, Messing mit „matter

<sup>1</sup> WIEGAND, E.: Zeitschr. f. Physik 30, 40. 1924.

<sup>2</sup> PIRANI, M.: Verhandl. d. dtsh. physikal. Ges. (2) 13, 24. 1911.

<sup>3</sup> WAMSLER: Mitt. üb. Forschungsarb. a. d. Gebiete d. Ingenieurwesens, herausgeg. vom VDI 1911, H. 98.

Oberfläche“, schwach poliertes Kupfer, oxydiertes und poliertes Schmiedeeisen, Zink, Gußeisen und Kalkmörtel) bei Temperaturen bis 630° K; er evakuierte so weit, daß die Konvektionsverluste vernachlässigbar waren; die Leitungsverluste berechnete er und findet das Gesamtemissionsvermögen innerhalb eines Temperaturintervalles von meist etwa 200° konstant.

PIRANI<sup>1</sup> bestimmte die Gesamtstrahlung von Drähten aus Platin, Tantal und Wolfram, A. R. MEYER<sup>2</sup> von Drähten aus verschiedenen Eisensorten. Sie benutzten bei ihren Messungen verseilte Drähte, durch die zur Temperaturmessung ein Thermoelement aus Pt/PtRh hindurchgezogen war, so daß seine Lötstelle sich in Berührung mit den Drähten befand. Ihre Ergebnisse, die sich durch eine Gleichung von der Form  $E = k \cdot T^m$  darstellen lassen, stellen wegen der durch die Verseilung bewirkten Schwärzung nicht die Gesamtstrahlung von blanken Metalloberflächen dar. Die Werte des Exponenten sind für den Platindraht (fünffach verseilt)  $m = 4,35$  und für Tantaldraht (vierfach verseilt)  $m = 4,95$ . Für Wolfram und Eisen ist der Wert von  $m$  nicht angegeben.

LUMMER<sup>3</sup> maß den Wattverbrauch einer Kohlefadenlampe und ermittelte die Temperatur des Fadens, indem er ihn auf gleiche Helligkeit mit einem in einem Glasrohr befindlichen, elektrisch geheizten Kohlerohr einstellte, dessen Temperatur mit einem in das Innere geführten Thermoelement gemessen wurde, unter der Annahme, daß diese Temperatur mit der der äußeren Oberfläche übereinstimme. Er maß die Spannung an den Enden des Glühfadens, machte aber keine Korrektur für die Wärmeableitung an den Einführungen in das Gefäß und durch die Potentialdrähte (2—3 vH nach CONRAD<sup>4</sup>). Seine Werte lassen sich in die Form bringen

$$\begin{aligned} E &= 0,725 \cdot 10^{-12} \cdot T^4 \text{ cal} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1} \\ &= 3,03 \cdot 10^{-12} \cdot T^4 \text{ Watt} \cdot \text{cm}^{-2}. \end{aligned}$$

Es ergibt sich für das konstante Gesamtemissionsvermögen der „präparierten Kohle“

$$\epsilon_g = 0,520.$$

Ferner maß LUMMER<sup>5</sup> die Temperatur des Platinfadens einer Glühlampe zwischen 1380 und 1800° K, indem er ihn auf gleiche Helligkeit mit dem LUMMER-KURLBAUMSchen Platinkasten<sup>6</sup> einstellte, dessen

<sup>1</sup> PIRANI, M.: Verhandl. d. dtsh. physikal. Ges. (2) 12, 301. 1910.

<sup>2</sup> MEYER, A. R.: Ebenda 13, 680. 1911.

<sup>3</sup> LUMMER, O.: ETZ 34, 1428. 1913; Verflüssigung der Kohle 1914, 47. Braunschweig: F. Vieweg und Sohn.

<sup>4</sup> CONRAD, F.: Ann. d. Physik (4) 54, 357. 1917.

<sup>5</sup> LUMMER, O.: ETZ 34, 748. 1913.

<sup>6</sup> LUMMER, O. und KURLBAUM, F.: Verhandl. d. dtsh. physikal. Ges. (1) 17, 106. 1898.



Temperatur auf  $\pm 1^\circ$  mit einem Pt/PtRh-Element gemessen werden konnte. Die gemessenen Temperaturen stimmten mit den aus dem Wattverbrauch nach der ASCHKINASSSchen Gleichung berechneten gut überein. Diese Übereinstimmung scheint jedoch auf einem Zufall zu beruhen; einerseits wurde nämlich keine Korrektion für die Wärmeleitungsverluste angebracht, so daß der gemessene Wattverbrauch zu groß ist, andererseits wurde der Rechnung die nur rohe Näherung

$$\varrho = \varrho_0 \frac{T}{273}$$

für den Widerstand des Platins zugrunde gelegt. Diese liefert für hohe Temperaturen zu große Werte für  $\varrho$ , wodurch auch die berechneten Werte des Wattverbrauchs zu groß werden. Da es nicht ohne weiteres zu übersehen ist, wieweit sich diese beiden Faktoren kompensieren, ist die Stütze für die Gültigkeit des LAMBERTSchen Kosinussatzes bei hohen Temperaturen, die LUMMER in der gefundenen Übereinstimmung sieht, nicht besonders sicher.

SUYDAM<sup>1</sup> maß den Wattverbrauch von Drähten aus Platin, Silber, Eisen, Nickel und Chromnickel. Bei der Messung am Platin benutzte er ein innen geschwärztes Messinggefäß, im übrigen ein Glasgefäß; die Reflexion des Gefäßes, das er auf  $-183^\circ$ ,  $0^\circ$  und  $100^\circ$  C hielt, wurde berücksichtigt. Die Temperatur der Drähte wurde aus dem elektrischen Widerstand ermittelt. Es ergab sich für Platin zwischen  $647$  und  $1148^\circ$  K, falls die Umgebung auf  $0^\circ$  C gehalten wurde, ein geradliniger Anstieg des Gesamtemissionsvermögens mit der Temperatur gemäß

$$e_{g\text{Pt}} = \frac{2,36 \cdot 10^{-15}}{\sigma} \cdot T,$$

für Silber zwischen  $600$  und  $1000^\circ$  K

$$e_{g\text{Ag}} = \frac{3,07 \cdot 10^{-13}}{\sigma} \cdot T^{0,1},$$

für Eisen zwischen  $700$  bis  $1300^\circ$  K

$$e_{g\text{Fe}} = \frac{3,23 \cdot 10^{-17}}{\sigma} \cdot T^{1,55};$$

eine Änderung des Verlaufs des Emissionsvermögens des Eisens bei etwa  $1050^\circ$  K wurde wider Erwarten nicht beobachtet, dagegen bei Nickel im Gebiet seiner Umwandlung. Die Ergebnisse für *Nickel* und *Chromnickel* lassen sich nicht gut durch eine Gleichung von der Form  $e_g = c \cdot T^n$  darstellen; für Nickel gibt SUYDAM zwischen  $463$  und  $1283^\circ$  K

$$e_g = \frac{1,04 \cdot 10^{-14}}{\sigma} \cdot T^{0,648}$$

<sup>1</sup> SUYDAM, V. A.: Physical review (2) 5, 497. 1915.

und für Chromnickel zwischen 325 und 1308° K

$$e_g = \frac{1,76 \cdot 10^{-12}}{\sigma} \cdot T^{0,127}$$

an.

Die entsprechenden Kurven der Abb. 2 und 6 sind nach den vorstehenden Gleichungen berechnet. Die Werte des Emissionsvermögens sind sämtlich zu groß, was teilweise wenigstens darauf zurückzuführen ist, daß die Wärmeableitung durch die Drahtenden nicht berücksichtigt worden ist. Auffallend ist auch die geringe Temperaturabhängigkeit des Emissionsvermögens des Silbers.

S. WEBER<sup>1</sup> bestimmte die Platinstrahlung eines Drahtes in einem evakuierten Glasgefäß bei tieferen Temperaturen, die aus dem Widerstand bestimmt wurden. Das Gefäß befand sich einmal im schmelzenden Eis und dann in Wasserdampf. Die Wärmeleitungsverluste<sup>2</sup> wurden unter Benutzung des Wertes von JÄGER und DIESELHORST für das Wärmeleitvermögen des Platins berechnet. Sie machen bei 273° K etwa  $\frac{5}{6}$  und bei 373° K etwa  $\frac{2}{3}$  der zugeführten Energie aus. Die Differenzen zwischen den Temperaturen von Strahler und Umgebung waren maximal 35°; es ergab sich ein etwa 10 vH größerer Wert als nach der ASCHKINASSSchen Gleichung. Analoge Messungen führte WEBER an einem Wolframdraht durch, dessen Wärmeleitvermögen nach der KNUDSENSchen Methode bestimmt war. Nach ASCHKINASS müssen sich die Strahlungen zweier Metalle wie die Wurzeln aus ihren spezifischen Widerständen verhalten. Es ergab sich für das Verhältnis der Wolframstrahlung zur Platinstrahlung bei 273° K der Wert 0,689 und der ASCHKINASSSchen Beziehung entsprechend für die Wurzel aus dem Verhältnis der Widerstände 0,717.

Nach der gleichen Methode prüften DAVISSON und WEEKS<sup>3</sup> die von ihnen abgeleitete Gleichung (8) an Platindrähten zwischen 300 und 1500° K. Es wurde an zwei Drähten von verschiedener Länge gemessen, um die für die tieferen Temperaturen beträchtliche Störung der Temperaturkonstanz entlang des Drahtstückes zwischen den Potentialdrähten durch die Ableitungsverluste zu berücksichtigen. Die abgeleitete Wärmemenge wurde auf ähnlichem Wege berechnet wie von WEBER. Die gemessenen Werte für das Gesamtemissionsvermögen sind bei Temperaturen unter 700° K niedriger als die nach ihrer Gleichung (8) berechneten (maximal 12 vH), während sie oberhalb 700° K langsam anwachsen und bei 1500° K etwa 15 vH größer sind als nach der Gleichung. (Abb. 2, Zahlentafel 9.)

<sup>1</sup> WEBER, S.: Ann. d. Physik (4) 54, 165. 1917.

<sup>2</sup> Siehe hierzu auch WORTHING, A. G.: Physical review (2) 4, 524. 1914; RUNGE, J.: Zeitschr. f. Physik 18, 228. 1923; BUSCH, H.: Ann. d. Physik (4) 80, 33. 1926.

<sup>3</sup> DAVISSON, C. und WEEKS, J. R.: Journ. Opt. Amer. Soc. 8, 589. 1924.

Zahlentafel 9. Das Gesamtemissionsvermögen  $e_g$  des Platins (wattmetrisch).

$T$ in $^{\circ}\text{K}$	DAVISSON und WEEKS	GEISS
300	0,0359	—
350	0,0410	—
400	0,0466	—
450	0,0530	—
500	0,0598	0,073
550	0,0671	—
600	0,0750	0,084
650	0,0825	—
700	0,0905	0,095
750	0,0979	—
800	0,1052	0,105
850	0,113	—
900	0,120	0,115
950	0,127	—
1000	0,134	0,124
1050	0,141	—
1100	0,147	0,134
1150	0,153	—
1200	0,159	0,143
1250	0,165	—
1300	0,171	0,152
1350	0,176	—
1400	0,182	0,161
1450	0,187	—
1500	0,192	0,170
1600	—	0,178

Weiter fand SUHRMANN<sup>1</sup> für eine Platinfolie, die sich in einem innen versilberten Glasgefäß befand, im Temperaturgebiet von etwa 900 bis 1900° K einen Anstieg des Gesamtemissionsvermögens mit der 0,28ten Potenz der absoluten Temperatur, während GEISS<sup>2</sup> für einen Platindraht in einem Glasgefäß zwischen 500 bis 1650° K

$$e_{g\text{Pt}} = 6,21 \cdot 10^{-4} \cdot T^{0,767}$$

fand. SUHRMANN ermittelte die Temperatur mit dem HOLBORN-KURLBAUM-Pyrometer, GEISS aus dem elektrischen Widerstand (Abb. 2, Zahlentafel 9). Der geringe Wert des Temperaturexponenten, der in diesen beiden Arbeiten gefunden wurde, ist offenbar auf den schwärzenden Einfluß der Umgebung zurückzuführen.

Eine Reihe von Autoren untersuchte wattmetrisch die Gesamtstrahlung von Wolframfäden in Glühlampen. LANGMUIR<sup>3</sup> bestimmte die Temperatur des Fadens im Bereich von 1000 bis 3500° K mit einem HOLBORN-KURLBAUM-Pyrometer, nachdem er das Emissionsvermögen für  $\lambda = 0,65\mu$  experimentell ermittelt hatte. WORTHING und

<sup>1</sup> SUHRMANN, K.: Zeitschr. f. Physik 19, 1. 1923.

<sup>2</sup> GEISS, W.: Physica 5, 203. 1925.

<sup>3</sup> LANGMUIR, J.: Physical review (2) 7, 302. 1916.

FORSYTHE<sup>1</sup> benutzten die Widerstandstemperaturfunktion, in einer neueren Untersuchung<sup>2</sup> dagegen ebenfalls das optische Pyrometer, während JONES<sup>3</sup> bei tieferen Temperaturen den Widerstand bei hohen Temperaturen die Helligkeit als Temperaturmaß benutzte. LAX und PIRANI<sup>4</sup> stellten bei ihren Messungen den Faden zur Temperaturmessung auf gleiche Helligkeit mit dem Bild einer Wolframbogenlampenanode ein und maßen ihre Temperatur optisch. ZWIKKER<sup>5</sup> gibt in seiner ausgedehnten Arbeit über die physikalischen Eigenschaften des Wolframs die Gesamtstrahlung außer in Abhängigkeit von der Temperatur auch

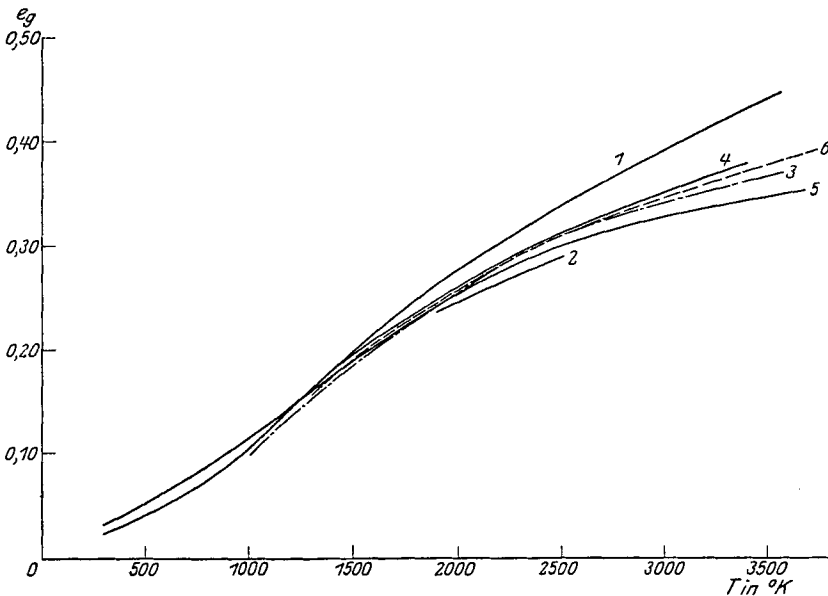


Abb. II. Gesamtemissionsvermögen des Wolframs.

1 LANGMUIR; 2 LAX u. PIRANI; 3 WORTHING u. FORSYTHE; 4 ZWIKKER;  
5 FORSYTHE u. WORTHING; 6 JONES.

in Abhängigkeit vom spezifischen elektrischen Widerstand. Die in Abb. 12 angegebenen Emissionsvermögen nach HOLST und OOSTERHUIS aus dem Jahre 1915 sind der ZWIKKERSCHEN<sup>5</sup> Arbeit entnommen. ZWIKKER benutzte mit übereinstimmendem Ergebnis sowohl in Holland wie in Amerika hergestellte Drähte. Messungen von GEISS<sup>6</sup> bestätigen die ZWIKKERSCHEN Resultate. Er fand für die Abhängigkeit der Ge-

<sup>1</sup> WORTHING, A. G. und FORSYTHE, W. E.: Physical review (2) 18, 144. 1921.

<sup>2</sup> FORSYTHE, W. E. und WORTHING, A. G.: Astrophys. Journ. 61, 146. 1925.

<sup>3</sup> JONES, H. A.: Physical review (2) 28, 202. 1926.

<sup>4</sup> LAX, E. und PIRANI, M.: Zeitschr. f. Physik 22, 275, 1924.

<sup>5</sup> ZWIKKER, C.: Diss. Amsterdam 1925.

<sup>6</sup> GEISS, W.: Ann. d. Physik (4) 79, 85. 1926.

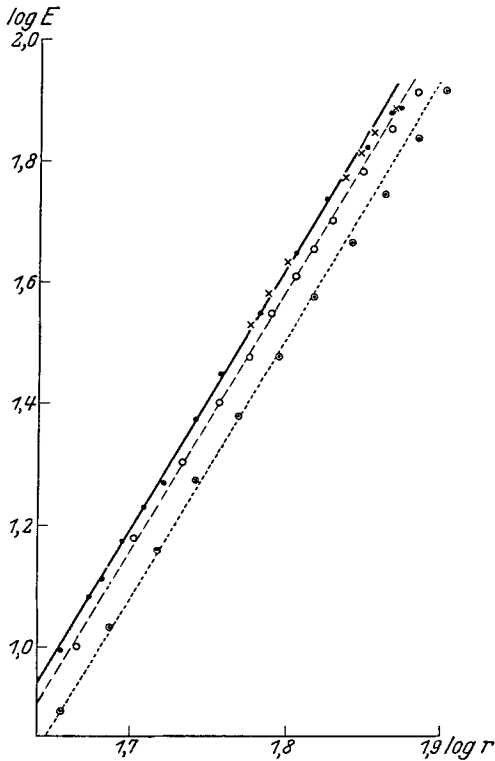


Abb. 12. Gesamtstrahlung des Wolframs in Abhängigkeit vom spez. elektrischen Widerstand. ○ FORSYTHE u. WORTHING; × HOLST u. OOSTERHUIS; ◊ ZWIKKER; • GEISS.

samtstrahlung des Wolframs vom spezifischen Widerstand  $\rho$  zwischen 1700 bis 2700° K die Beziehung

$$E = 1,425 \cdot 10^{-6} \rho^{4,14}.$$

Die Resultate der Messungen an Wolfram sind in Abb. 11 und 12 dargestellt; die Werte von LAX und PIRANI sind aus den angegebenen Werten für die Strahlung pro mm<sup>2</sup>, die von JONES aus denen für 1 cm Drahtlänge berechnet worden. Die bei Wolram gefundenen Unterschiede im Emissionsvermögen erklären sich teilweise sicher durch die Verschiedenheit des Materials.

Die Abb. 13 gibt die Ergebnisse einer wattmetrischen Strahlungsmessung an Molybdän und Tantal von WORTHING<sup>1</sup>, bei der die Temperatur optisch gemessen wurde.

Zusatz bei der Korrektur: Aus einer Arbeit

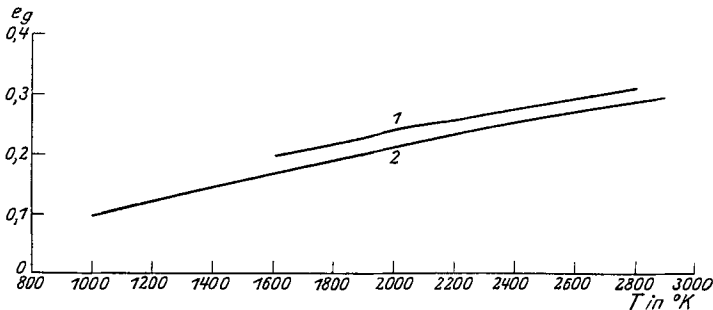


Abb. 13. Gesamtemissionsvermögen von Tantal (1) und Molybdän (2). (Nach WORTHING.)

<sup>1</sup> WORTHING, A. G.: Physical review (2) 28, 190, 1926.

von A. L. HELFGOTT (Zeitschr. f. Physik 49, 555. 1928) entnehme ich noch den Hinweis auf eine Messung der Gesamtstrahlung des Wolframs von NUTTING (Journ. Opt. Soc. Amer. 7, 399. 1923) und eine Gesamtstrahlungsmessung an Molybdän von C. ZWIKKER (Physica 7, 71. 1927). HELFGOTT versuchte die Gesamtstrahlung fester Körper in der Form

$$E = \sigma T^4 (1 - a e^{-bT})$$

zu schreiben, worin für Metalle  $a = 1$  sein soll. Für das Gesamtemissionsvermögen des Molybdäns nach ZWIKKER gibt er an:

$T$ in °K	1200	1400	1600	1800	2000	2200	2400
$e_g$	0,1186	0,1461	0,1685	0,1910	0,2150	0,2412	0,2660.

**3. Folgerungen auf die Gesamtstrahlung aus spektralen Messungen.** Mehrere Autoren suchten aus spektralen Messungen die Temperaturabhängigkeit des Gesamtemissionsvermögens zu ermitteln. Schon aus den wertvollen spektralen Messungen PASCHENS<sup>1</sup>, an einer Reihe nicht schwarzer Körper, deren Ergebnisse sich durch

$$E_\lambda = c'_1 \lambda^{-a} e^{-\frac{c'_2}{\lambda T}}$$

darstellen ließen, wo  $c'_1$ ,  $c'_2$  und  $a$  dem Strahler eigentümlich sind, ergibt sich für das Energiemaximum

$$E_{\lambda_{\max}} = \text{const } T^a$$

und für die Gesamtstrahlung

$$E = k T^m.$$

Zur Bestimmung von  $a$  benutzte PASCHEN die Beziehung

$$a = \frac{\log E_\lambda - \log E_{\lambda_{\max}}}{\log e - \frac{\lambda_{\max}}{\lambda} \log e + \log \frac{\lambda_{\max}}{\lambda}},$$

die den Vorzug bietet, daß die Temperaturskala ausgeschaltet wird. Die Lage des Energiemaximums wurde zur Vermeidung von Fehlern durch Absorptionsbanden der Atmosphäre im Wellenlängenbereich des Maximums nicht durch direkte Messungen, sondern mit Hilfe der Gleichung

$$\lambda_{\max} = \frac{(\log \lambda_2 - \log \lambda_1) \lambda_1 \lambda_2}{(\lambda_2 - \lambda_1) \log e}$$

ermittelt, wo  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  zwei Wellenlängen sind, die gleichen Intensitäten entsprechen ( $E_{\lambda_1} = E_{\lambda_2}$ ), die jedoch nicht im Bereich der Absorptionsbanden liegen. PASCHEN fand auf diesem Wege für die Konstante  $m = a - 1$  die Werte: für Eisenoxyd  $m = 4,609$ , für Kupferoxyd  $m = 4,560$ , für Platin  $m = 5,423$ , für Ruß  $m = 4,528$ , für Kohlestäbe in freier Luft  $m = 4,57$  und für Kohlestäbe in Glasröhren  $m = 4,00$  bis

<sup>1</sup> PASCHEN, F.: Ann. d. Physik 49, 50. 1893; 58, 455. 1896 und 60, 662. 1897.

4,25. LUMMER und PRINGSHEIM<sup>1</sup> ermittelten auf demselben Wege für Platin den Wert  $m=5,0$ .

COBLENTZ<sup>2</sup> fand bei Wiederholung der PASCHENSCHEN Untersuchungen, daß der Exponent  $m$  mit steigender Temperatur abnimmt. Es ergab sich für Platin im Vakuum eine Abnahme von  $m=7$  bei rund  $1000^{\circ}$  K auf  $m=5,2$  bei rund  $1500^{\circ}$  K; bei einer weiteren Untersuchung an Luft, bei der jedoch weniger gut poliertes Platin benutzt wurde, von  $m=5,6$  bei  $1000^{\circ}$  K auf  $m=5,0$  bei  $1475^{\circ}$  K und  $4,8$  bei  $1675^{\circ}$  K. Für reine Kohle erhielt COBLENTZ bei  $1475^{\circ}$  K  $m=5,5$ , bei  $1775^{\circ}$  K  $m=4,7$  und bei  $1975^{\circ}$  K  $m=4,2$ , während für präparierte Kohle und Osmium nahezu konstant  $m=5,0$  bzw.  $5,86$  war. Bei Wolfram wurde eine Abnahme von  $m=6,8$  auf  $5,6$  gefunden, bei Tantal von  $m=5,8$  auf  $5,1$ .

Auf eine hierhergehörige umfangreiche Arbeit von HYDE<sup>3</sup> sei nur hingewiesen, da ihr wesentlicher Inhalt bereits von F. HENNING<sup>4</sup> besprochen worden ist. HYDE findet aus spektralen Beobachtungen für den Temperaturexponenten der Gesamtstrahlung für reine Kohle  $m=4,0$ , für präparierte Kohle  $m=4,1$  und für Tantal  $m=4,7$ , für Wolfram  $m=6,0$ . Diese Werte sind jedoch auch nach HYDE nicht sehr genau.

In ähnlicher Weise wie HYDE kommt PECZALSKY<sup>5</sup> zu einem Werte von  $m=4,2$  für Tantal.

Unter der Annahme, daß die Kohle ein „grauer“ Körper sei, d. h. daß ihr Emissionsvermögen sowohl von der Temperatur als auch von der Wellenlänge unabhängig sei, und damit das Verhältnis der Gesamthelligkeit zur Gesamtstrahlung für Kohle das gleiche sei wie für den schwarzen Körper, bestimmte KOHN<sup>6</sup> aus den gemessenen Helligkeiten einer Kohlefadenlampe und des schwarzen Körpers das Gesamtemissionsvermögen der Kohle. Die gemessene Hefnerkerzenzahl wurde hierzu um 9 vH für den Verlust durch Reflexion und Absorption der Glasglocke der Lampe korrigiert. Es ergab sich so für reine Kohle für den Koeffizienten  $k$  des Gesamtstrahlungsgesetzes  $E=k \cdot T^m$  der Wert

$$\begin{aligned} k &= 1,034 \cdot 10^{-12} \text{ cal} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{Grad}^{-4} \\ &= 4,44 \cdot 10^{-12} \text{ Watt} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{Grad}^{-4} \end{aligned}$$

und damit

$$e_g = 0,750$$

<sup>1</sup> LUMMER, O. und PRINGSHEIM, E.: Verhandl. d. dtsh. physikal. Ges. (2), 1, 215. 1899.

<sup>2</sup> COBLENTZ, W. W.: Bull. Bur. Stand. 5, 339. 1909; 7, 197. 1910; 9, 81. 1912; Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik 7, 123. 1910.

<sup>3</sup> HYDE, E. P.: Astrophys. Journ. 36, 89. 1912.

<sup>4</sup> HENNING, F.: Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik 17, 30. 1920.

<sup>5</sup> PECZALSKY, TH.: Compt. rend. 162, 294 und 648. 1916.

<sup>6</sup> KOHN, H.: Ann. d. Physik (4) 53, 320. 1917.

und für präparierte Kohle

$$\begin{aligned} k &= 0,701 \cdot 10^{-12} \text{ cal} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{Grad}^{-4} \\ &= 3,015 \cdot 10^{-12} \text{ Watt} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{Grad}^{-4} \end{aligned}$$

also

$$e_g = 0,509.$$

SENFLEBEN und BENEDICT<sup>1</sup> maßen den Brechungsquotienten und Absorptionskoeffizienten der Kohle im sichtbaren Spektrum bei Zimmertemperatur und errechneten hieraus das Reflexionsvermögen, während sie es im Ultrarot durch direkte Beobachtung ermittelten. Sie fanden im sichtbaren und kurzwelligen Ultrarot einen fast geradlinigen Anstieg des Reflexionsvermögens mit der Wellenlänge und setzen daher

$$1 - r_\lambda = e_\lambda = a \cdot \lambda + b.$$

Unter der Annahme der Temperaturunabhängigkeit von  $e_\lambda$  erhielten sie damit für die Gesamtstrahlung

$$E = k_1 \cdot T^3 + k_2 \cdot T^4.$$

Ihre Werte für die Konstanten  $k_1$  und  $k_2$  sind in  $\text{Watt} \cdot \text{cm}^{-2}$  für reine Kohle  $k_1 = -8,31 \cdot 10^{-10}$  und  $k_2 = +4,85 \cdot 10^{-12}$ , für präparierte Kohle  $k_1 = -9,302 \cdot 10^{-10}$  und  $k_2 = +3,653 \cdot 10^{-12}$ ; für das Gesamtemissionsvermögen der reinen Kohle ergibt dies

$$e_g = 0,807 - 144 \frac{1}{T}$$

und für die präparierte Kohle

$$e_g = 0,643 - 161 \frac{1}{T}.$$

SENFLEBEN und BENEDICT setzten ferner

$$\frac{k_1}{T} + k_2 = k,$$

also

$$E = k \cdot T^4$$

und finden, daß der Wert von  $k$  in kleinen Temperaturintervallen konstant ist. Sie erhielten als Mittelwert von  $k$  für reine Kohle  $k = 4,36 \cdot 10^{-12} \text{ Watt} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{Grad}^{-4}$  (KOHN 4,44) und für präparierte Kohle  $k = 3,11 \cdot 10^{-12} \text{ Watt} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{Grad}^{-4}$  (LUMMER 3,035 und KOHN 3,015).

Das hier zusammengefaßte experimentelle Material ist wenig befriedigend. Es ist zwar, wie zu erwarten, bei fast allen Körpern ein Anstieg des Gesamtemissionsvermögens mit der Temperatur beobachtet worden, die Abweichungen der einzelnen Ergebnisse sind aber selbst bei einem so häufig untersuchten Körper wie Platin noch recht beträchtlich. Man wird die Gründe für diese Unstimmigkeiten, außer in der Schwierigkeit eines Verfahrens zur Herstellung definierbarer und

<sup>1</sup> SENFLEBEN, H. und BENEDICT, E.: Ann. d. Physik (4) 54, 65. 1917.



reproduzierbarer Strahleroberflächen, in methodischen Mängeln sehen müssen, obgleich die Strahlungsmessungen an nicht schwarzen Körpern bezüglich der Methode durch die zahlreichen ausgezeichneten Messungen der schwarzen Strahlung als gesichert gelten sollen<sup>1</sup>. Unterschiede in den Temperaturskalen, die mangels Angaben nicht ausgeglichen werden konnten, können jedenfalls nur in geringem Maße zur Klärung der Abweichungen der Meßergebnisse herangezogen werden. Besondere Schwierigkeiten macht jedoch der Strahler. Nur wenige Arbeiten geben eine Definition des Materials durch chemische Analyse, elektrischen Widerstand und etwa die Thermokraft gegen reines Platin; Vergleiche mit den Forderungen der elektromagnetischen Theorie und den Ergebnissen der spektralen Messungen sind selten durchgeführt worden. Die Oberflächenbehandlung und die Trennung diffuser und regulärer Reflexion für die verschiedenen Spektralbezirke sind in Verbindung mit der für die Gesamtstrahlung wichtigen Frage der Winkelabhängigkeit des spektralen Emissionsvermögens wesentliche, noch nicht befriedigend gelöste Schwierigkeiten, insbesondere der Metalloptik. Die Änderung des Emissionsvermögens bei Phasenänderungen, besonders der bei der Verflüssigung der Metalle zu erwartende Sprung, ist für die Gesamtstrahlung noch nicht, für die spektrale Strahlung nur in sehr beschränktem Umfang (für einige Materialien im Sichtbaren) untersucht worden. Die Beziehungen des Emissionsvermögens der Oxyde leiden insbesondere an der Unkenntnis der Dicke der Oxydschicht, ihrer Wärmeleitfähigkeit und ihrer Durchlässigkeit für die Strahlung der Unterlage.

Die folgende Zahlentafel<sup>2</sup> gibt eine nach Materialien geordnete Übersicht über die einzelnen Gesamtstrahlungsmessungen mit kurzer Angabe der für Strahlungs- und Temperaturmessung angewandten Methode und des Meßbereichs. Falls die Ergebnisse in die Form

$$E = k \cdot T^m$$

gebracht worden sind, sind die Werte von  $k$  (Watt·cm<sup>-2</sup>) und  $m$  in der Tafel angegeben.

<sup>1</sup> Über Instrumente und Methoden für Strahlungsmessungen siehe GERLACH, W.: Kritisch experimentelle Untersuchungen über absolute Strahlungsmessungen. *Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik* **15**, 137. 1918; ferner COBLENTZ, W. W.: Instruments and Methods used in Radiometry. *Bull. Bur. Stand.* **4**, 392. 1908; **7**, 7. 1911; **15**, 507. 1918; und GEIGER, H. und SCHEEL, K.: *Handbuch der Physik* **19**, Berlin 1928, Abschnitt Messung der Energieverteilung im Spektrum und der Gesamtenergie von DREISCH, TH. Die Strahlungsmessinstrumente sind in der letzten Zeit durch eine Reihe von Thermosäulen von MOLL bereichert worden; vgl. ferner HETTNER, G.: Über ein hochempfindliches Meßinstrument für Wärmestrahlung. *Zeitschr. f. Physik* **47**, 499. 1928.

<sup>2</sup> SCHMIDT, H. und FURTHMANN, E.: *Mitt. a. d. K.-W.-I. f. Eisenforsch.*, demnächst.

### III. Übersicht über die experimentellen Arbeiten zur Gesamtstrahlung fester Körper.

In Spalte II bezeichnet die Zahl die Nummer im Literaturverzeichnis, in Spalte IV t Messung nach der Thermosäulenmethode, w nach der wattmetrischen Methode, s spektrale Messung, in Spalte VI und VII sind  $k$  und  $m$  die Konstanten des Gesamtstrahlungsgesetzes von der Form  $E = k \cdot T^m$  ( $k$  in Watt · cm<sup>-2</sup>).

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Material	Beobachter	Jahr	Messmethode	Temperaturbereich (°K)	$k$	$m$	Bemerkungen
<b>A. Metalle.</b>							
1. Platin . . . . .	PASCHEN (1) . . . . .	1893	t	400-1700	—	4	
	LUMMER u. KURLBAUM (2) . . . . .	1898	t	500-1800	—	5	
	WESTPHAL (5) . . . . .	1913	t	340-550	—	—	
	FOOTE (15) . . . . .	1915	t	1200-2000	—	—	
	KAHANOWICZ (16) . . . . .	1921	t	600-1400	3,77 · 10 <sup>-16</sup>	5,1	
	SCHMIDT u. FURTHMANN* . . . . .	1928	t	500-900	3,07 · 10 <sup>-16</sup>	5,114	
	PIRANI (22) . . . . .	1910	w	1380-1800	—	(4,35)	verseilte Drähte
	LUMMER (24) . . . . .	1913	w	600-1750	6,61 · 10 <sup>-16</sup>	5	
	SUYDAM (26) . . . . .	1915	w	273-373	2,36 · 10 <sup>-15</sup>	5	
	WEBER (27) . . . . .	1917	w	900-1900	—	5	
	SUHRMANN (28) . . . . .	1923	w	300-1500	—	4,28	
	DAVISSON u. WEBKS (29) . . . . .	1924	w	500-1650	—	—	
	GEISS (30) . . . . .	1925	w	600-1700	3,44 · 10 <sup>-15</sup>	4,767	
	PASCHEN (40) . . . . .	1897	s	800-1850	—	5,425	
	LUMMER u. PRINGSHEIM (41) . . . . .	1899	s	—	—	5,0	Abnahme von $m$ mit der Temperatur
	COBLENTZ (42/45) . . . . .	1909/12	s	—	—	—	$m$ und $k$ bis 975 °K
2. Silber . . . . .	KAHANOWICZ (18) . . . . .	1922	t	700-1230	8,98 · 10 <sup>-16</sup>	5,0	
	SCHMIDT u. FURTHMANN* . . . . .	1928	t	500-900	6,15 · 10 <sup>-16</sup>	4,84	
	SUYDAM (26) . . . . .	1915	w	900-1225	3,07 · 10 <sup>-13</sup>	4,1	
3. Gold . . . . .	KAHANOWICZ (16) . . . . .	1921	t	600-1300	2,33 · 10 <sup>-15</sup>	4,9	
	SCHMIDT u. FURTHMANN* . . . . .	1928	t	500-900	8,65 · 10 <sup>-17</sup>	5,14	

Übersicht über die experimentellen Arbeiter zur Gesamtstrahlung fester Körper. (Fortsetzung.)

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Material	Beobachter	Jahr	Meßmethode	Temperaturbereich (°K)	<i>h</i>	<i>m</i>	Bemerkungen
4. Kupfer	WESTPHAL (5)	1912	Thermoelement	350-420	—	—	geschmolzenes Kupfer " poliert " schwach poliert 1 540-630 °K 2 650-800 °K
	HOFMANN (6)	1923	" (Bi/BiSn)	350-480	—	—	
	E. SCHMIDT (8)	1927	" (Pt/PtRh)	Zimmertemp.	—	—	
	THWING (11)	1908	"	1350-1550	—	—	
	BURGESS (12)	1909	"	330-550	9,21 · 10 <sup>-13</sup>	4	
	WAMSLER (21)	1911	" (Cu/Konst.)	500-600	6,59 · 10 <sup>-16</sup>	4,96	
	SCHMIDT u. FURTHMANN *	1928	" (Pt/PtRh)	350-560	1,13 · 10 <sup>-12</sup>	4	
	WAMSLER (21)	1911	" (Cu/Konst.)	540-800	5,50 · 10 <sup>-17</sup> 1	5,55	
	KAHANOWICZ (16)	1921	" (Pt/PtRh)	500-650	4,97 · 10 <sup>-17</sup> 2	4,814	
	SCHMIDT u. FURTHMANN *	1928	"	273-1013	2,54 · 10 <sup>-15</sup>	—	
7. Eisen	SUYDAM (26)	1915	Widerstand	473	—	—	Gußeisen geschmolzenes Gußeisen poliertes Elektrolyteisen Gußeisen poliertes Schmiedeeisen Gußeisen versellte Drähte
	RANDOLPH u. OVERHOLSER (4)	1913	Thermoel.	1575-1675	—	—	
	THWING (11)	1908	" (Pt/PtRh)	550-1200	—	—	
	KAHANOWICZ (17)	1921	"	450-500	—	—	
	SCHMIDT u. FURTHMANN *	1928	"	325-400	—	—	
	LANGMUIR (19)	1913	" (Cu/Konst.)	325-490	1,54 · 10 <sup>-12</sup>	4,0	
	WAMSLER (21)	1911	"	315-520	5,16 · 10 <sup>-12</sup>	4,0	
	A. R. MEYER (23)	1911	" (Pt/PtRh)	1000-1600	3,23 · 10 <sup>-17</sup>	5,5	
	SUYDAM (26)	1915	Widerstand	Zimmertemp.	—	—	
	E. SCHMIDT (8)	1927	Thermoel. (Bi/BiSn)	500-850	2,40 · 10 <sup>-15</sup>	4,73	
8. Aluminium	SCHMIDT u. FURTHMANN *	1928	" (Pt/PtRh)	400-500	—	—	versellte Drähte (4,95)
	SCHMIDT u. FURTHMANN *	1928	"	1000-2895	—	—	
	WORTHING (38)	1926	Holb. Kurbl.-Pyr.	1600-2800	—	—	
	PIRANI (22)	1910	Thermoel. (Pt/PtRh)	—	—	—	
9. Blei	WORTHING (38)	1926	Holb. Kurbl.-Pyr.	—	—	—	versellte Drähte
	PIRANI (22)	1910	Thermoel. (Pt/PtRh)	—	—	—	
10. Molybdän	WORTHING (38)	1926	Holb. Kurbl.-Pyr.	—	—	—	versellte Drähte
	PIRANI (22)	1910	Thermoel. (Pt/PtRh)	—	—	—	
11. Tantal	WORTHING (38)	1926	Holb. Kurbl.-Pyr.	—	—	—	versellte Drähte
	PIRANI (22)	1910	Thermoel. (Pt/PtRh)	—	—	—	



Übersicht über die experimentellen Arbeiten zur Gesamtstrahlung fester Körper. (Fortsetzung.)

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Material	Beobachter	Jahr	Messmethode	Temperaturbereich (°K)	k	m	Bemerkungen
19. Oxydierter Stahl .	RANDOLPH u. OVERHOLSER (4)	1913	Thermoelement	473-873	—	—	
20. Oxydierter Nickel .	POLAK (9)	1927	"	1050-1400	—	—	
	RANDOLPH u. OVERHOLSER (4)	1913	"	473-873	—	—	
	BURGESS u. FOOTE (13)	1915	Holb. Kurl.-Pyr.	850-1600	—	—	
	KAHANOWICZ (16)	1921	Thermoeel. (Pt/PtRh)	800-1400	—	—	
21. Oxydiertes Kupfer	RANDOLPH u. OVERHOLSER (4)	1913	"	473-873	—	—	
	BURGESS (12)	1909	"	1073-1373	—	—	
	KAHANOWICZ (16)	1921	"	800-1400	—	—	
	LANGMUIR (19)	1913	"	325-800	—	—	
	PASCHEN (40)	1896	"	300-1200	—	4,560	
22. Oxydiertes Zink .	RANDOLPH u. OVERHOLSER (4)	1913	"	673	—	—	
23. Oxyd. Aluminium .	RANDOLPH u. OVERHOLSER (4)	1913	"	473-873	—	—	
24. Oxydiertes Blei .	RANDOLPH u. OVERHOLSER (4)	1913	"	473	—	—	
	E. SCHMIDT (8)	1927	"	Zimmertemp.	—	—	
25. Oxydiertes Messing	RANDOLPH u. OVERHOLSER (4)	1913	"	473-873	—	—	
26. Oxydiertes Monel	RANDOLPH u. OVERHOLSER (4)	1913	"	473-873	—	—	
	LANGMUIR (19)	1913	"	325-900	—	—	
27. Oxydiert. Nickelin	E. SCHMIDT (8)	1927	"	Zimmertemp.	—	—	
28. Platinirtes Platin	E. SCHMIDT (8)	1927	"	Zimmertemp.	—	—	
29. Uranoxyduloxyd (U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ) . . . . .	KAHANOWICZ (16)	1921	"	800-1400	—	—	
30. Nernstmasse . . . . .	WIEGAND (20)	1924	Holb. Kurl.-Pyr.	1175-1715	—	—	
	WIEGAND (20)	1924	"	1275-2575	—	—	
<b>D. Andere Stoffe</b>							
31. Kohle . . . . .	LUMMER (25)	1913	Prinzip Holb. Kurlb.	1650-2550	—	4,0	
	COBLENTZ (42/45)	1909/12	"	2000-2500	—	4,0	
	HYDE (46)	1912	"		—		

	KOHN (49)	1917	s	Thermoel. (Pt/PtRh)	400-900 373-475 bis 575 Zimmertemp. 400-500	—	4,0	T-Kohle v. Gebr. Siemens Ruß-Natronwasserglas- gemischt
32. Ruß	SENFFLEBEN u. BENEDICT (50)	1917	s	"		—	—	
	SCHMIDT u. FURTHMANN *	1928	t	"		—	—	
	HOFFMANN (6)	1923	t	"		—	—	
	AUER (7)	1925	t	"		—	—	
	E. SCHMIDT (8)	1927	t	"		—	—	
	SCHMIDT u. FURTHMANN *	1928	t	"		—	—	
	WAMSLER (21)	1911	w	"		5,15 · 10 <sup>-12</sup>	4,0	
33. Wasser	PASCHEN (40)	1897	s	"	295-345	—	4,532	
34. Eis	SIEGL (3)	1907	t	Thermoel. (Fe-Neusilb.)	350-780	2,08 · 10 <sup>-12</sup>	4,101	
35. Gesteine	SIEGL (3)	1907	t	"	290-330	1,83 · 10 <sup>-12</sup>	4,120	
	SIEGL (3)	1907	t	"	217 u. 255	—	—	
	SIEGL (3)	1907	t	"	330-475	2,46 · 10 <sup>-12</sup>	4,083	
Basaltlava						2,33	4,089	
Basalt						2,31	4,090	
Belgischer Marmor						2,13	4,099	
Tonschiefer						1,92	4,110	
Humus						1,58	4,131	
Rhein. Schiefer						1,57	4,132	
Schles. Schiefer						1,43	4,142	
Gneis								
Serpentin [s. auch E. Schmidt (8)]						1,35	4,148	
Roter Sandstein						1,23	4,158	
Italienisch. Marmor						1,18	4,165	
Quarzporphyr						0,21 · 10 <sup>-13</sup>	4,190	
Röttlicher Granit						8,25	4,202	
MauthausnerGranit						6,40	4,230	
Granit aus dem Fichtelgebirge						5,90	4,239	
Glimmerschiefer						5,11	4,255	
Dolomitenkalk						4,86	4,260	
Südtiroler Marmor						4,65	4,265	
Rötl. Speckstein						4,31	4,274	
Glimmerfr. Granit.						4,00	4,282	
Lehm						3,88	4,285	
Ackererde						3,48	4,295	

Übersicht über die experimentellen Arbeiten zur Gesamtstrahlung fester Körper. (Fortsetzung.)

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Material	Beobachter	Jahr	Meßmethode	Temperaturbereich (°K)	k	m	Bemerkungen
Tegel . . . . .					3,39	4,300	
Istrianer Marmor . . . . .					3,10	4,310	
Kehlheimer Kalkst. . . . .					2,97	4,315	
Weißer Sandstein . . . . .					2,65	4,328	
Kreide . . . . .					2,02	4,358	
Carrarer Marmor . . . . .					1,83	4,369	
Kies . . . . .					1,63	4,382	
36. ff. Steine . . . . .	POLAK (9)	1927	Thermoelement	1050-1400	—	—	
	WETZLER (10)	1927	"	873-1273	—	—	
	WAMSLER (15)	1911	"	295-360	5,00 · 10 <sup>-12</sup>	4,0	
37. Kalkmörtel . . . . .	E. SCHMIDT (8)						
38. Gips . . . . .							
39. Glas . . . . .							
40. Quarz . . . . .							
41. Porzellan . . . . .		1927	"	Zimmertemp.			
42. Hartgummi . . . . .							
43. Weichgummi . . . . .							
44. Eichenholz . . . . .							
45. verschiedene Lacke . . . . .	E. SCHMIDT (8)	1927	"	Zimmertemp			
46. Alum.-Strichfarbe . . . . .	SCHMIDT u. FÜRTHMANN *	1928	"	400-650			

\* Erscheint demnächst in den Mitteilungen aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung.

## Literaturverzeichnis.

## A. Arbeiten nach der Thermosäulenmethode.

1. PASCHEN, F.: Über die Gesamtemission glühenden Platins. *Ann. d. Physik* (3) **49**, 50—68. 1893.
2. LUMMER, O. und KURLBAUM, F.: Der elektrisch geglühte, „absolut schwarze“ Körper und seine Temperaturmessung. *Verhandl. d. dtsh. physikal. Ges.* (1) **17**, 106—111. 1898.
3. SIEGL, K.: Über das Emissionsvermögen von Gesteinen, Wasser und Eis. *Wien. Ber.* **116** IIa, 1203—1230. 1907.
4. RANDOLPH, C. P. und OVERHOLSER, M. J.: The Emissivity of Oxydized Metallic Surfaces. *Physical review* (2) **2**, 144—152. 1913.
5. WESTPHAL, W. H.: Die Konstante des STEFANSCHEN Strahlungsgesetzes. *Verhandl. d. dtsh. physikal. Ges.* (2) **14**, 987—1012; **15**, 897—902. 1913.
6. HOFFMANN, K.: Bestimmung der Strahlungskonstanten nach der Methode von WESTPHAL. *Zeitschr. f. Physik* **14**, 301—315. 1923.
7. AUER, H.: Die Strahlungsemission im Vakuum. *Ann. d. Physik* (4) **77**, 658—684. 1925.
8. SCHMIDT, E.: Wärmestrahlung technischer Oberflächen bei gewöhnlicher Temperatur. *Habilitationsschrift, Techn. Hochschule München. München: R. Oldenbourg 1927; Beihefte z. Gesundheitsing. 1927. Reihe 1, H. 20.*
9. POLAK, V.: Versuche zur Bestimmung der Strahlungszahlen fester Körper. *Zeitschr. f. techn. Physik* **8**, 307—312. 1927.
10. WETZLER, K.: Untersuchungen über die Abhängigkeit der Gesamtstrahlung von Baustoffen von der Temperatur unter besonderer Berücksichtigung der Oberfläche des zu untersuchenden Stoffes. *Diss., Darmstadt 1927.*
11. THWING, CH. B.: On the Emissivity of Molten Iron and Copper. *Physical review* (1) **26**, 190—192. 1908.
12. BURGESS, G. K.: The Estimation of the Temperature of Copper by means of Optical Pyrometers. *Bur. of stand., bull.* **6**, 190—192. 1909.
13. — und FOOTE, P. D.: The Emissivity of Metals and Oxides I. Nickel Oxide (NiO) in the range 600 to 1300° C. *Ebenda* **11**, 41—64. 1915.
14. — — The Emissivity of Metals and Oxides IV. Iron Oxide. *Ebenda* **12**, 83—89. 1915.
15. FOOTE, P. D.: The Emissivity of Metals and Oxides II. The Total Emissivity of Platinum and the Relation between Total Emissivity and Resistivity. *Ebenda* **11**, 607—612. 1915; *Journ. of Washington acad.* **5**, 1—7. 1915.
16. KAHANOWICZ, M.: Potere emissivo di alcuni metalli ed ossidi. *Atti d. R. accad. dei Lincei, rendiconti* (5) **30**, 2, 132—137. 1921.
17. — Puntii di trasformazione di alcuni metalli e leghe in rapporto al potere emissivo. *Ebenda* (5) **30**, 2, 178—182. 1921.
18. — Potere emissivo dell' argento in rapporto alla cristallizzazione. *Ebenda* (5) **31**, 1, 313—315. 1922.

## B. Arbeiten nach der wattmetrischen Methode.

19. LANGMUIR, J.: Convection and Radiation of Heat. *Transact. of the Americ. electrochem. soc.* **23**, 299—332. 1913.
20. WIEGAND, E.: Über die Gesamtstrahlung des Leuchtkörpers der Nernstlampe bei verschiedenen Temperaturen. *Zeitschr. f. Physik* **30**, 40—49. 1924.
21. WAMSLER, F.: Die Wärmeabgabe geheizter Körper an Luft. *Mitt. über Forschungsarbeiten a. d. Gebiete des Ingenieurwesens, herausgeg. vom VDI, H. 98/99*, 1—45.



22. PIRANI, M.: Über die Messung der wahren Temperaturen von Metallen. *Verhandl. d. dtsh. physikal. Ges.* (2) 12, 301—348. 1910.
23. MEYER, A. R.: Über die Änderung des elektrischen Widerstandes reinen Eisens mit der Temperatur in dem Bereich von 0 bis 1000° C. *Ebenda* (2) 13, 680. 1911.
24. LUMMER, O.: Eine neue Methode zur Bestimmung der wahren Temperatur der Fäden in den Glühlampen. *ETZ* 34, 748—749. 1913.
25. — Bestimmung des Gesamtstrahlungsgesetzes der Glühlampenkohle mit Hilfe der beobachteten wahren Temperatur des Kohlefadens. *Ebenda* 34, 1428—1429. 1913.
26. SUYDAM, V. A.: Total Radiation from Metals. *Physical review* (2) 5, 497—509. 1915.
27. WEBER, S.: Die Methode von MARTIN KNUDSEN zur Bestimmung des Verhältnisses von Wärmeleitung zur Elektrizitätsleitung der Metalle nebst einigen physikalischen Konstanten des Wolframs. *Ann. d. Physik* (4) 54, 165—181. 1917.
28. SUHRMANN, K.: Über die Beeinflussung des Widerstandes im Vakuum geglühter Platinfolien durch Entgasung und Strukturänderung. *Zeitschr. f. Physik* 19, 1—16. 1923.
29. DAVISSON, C. und WEEKS, J. R.: The Relation between the Total Thermal Emissive Power of a Metal and its Electrical Resistivity. *Journ. of the opt. soc. Am.* 8, 581—605. 1924.
30. GEISS, W.: De totale straling van Platina. *Physica* 5, 203—207. 1925.
31. LANGMUIR, J.: The Characteristics of Tungsten Filaments as Functions of Temperature. *Physical review* (2) 7, 302—330. 1915.
32. WORTHING, A. G. und FORSYTHE, W. E.: Total Emissive Powers and Resistivities of Tungsten at Incandescence. *Ebenda* 18, 144—147. 1921.
33. LAX, E. und PIRANI, M.: Über Licht und Gesamtstrahlung des Wolframs. *Zeitschr. f. Physik* 22, 275—285. 1924.
34. ZWIKKER, C.: Physische Eigenschaften van Wolfram bij hooge Temperaturen. *Diss. Amsterdam* 1925.
35. FORSYTHE, W. E. and WORTHING, A. G.: The Properties of Tungsten and the Characteristics of Tungsten Lamps. *Astrophys. Journ.* 61, 146—185. 1925.
36. GEISS, W.: Totalstrahlung und spezifischer Widerstand des Wolframs bei Glühtemperaturen. *Ann. d. Physik* (4) 79, 85—88. 1926.
37. JONES, H. A.: A Temperature Scale for Tungsten. *Physical review* (2) 28, 202—207. 1926.
38. WORTHING, A. G.: Physical Properties of Well Seasoned Molybdenum and Tantalum as a Function of Temperature. *Ebenda* 28, 190—201.

### C. Folgerungen auf die Gesamtstrahlung aus spektralen Messungen.

39. PASCHEN, F.: Über Gesetzmäßigkeiten in den Spektren fester Körper I. *Ann. d. Physik* (3) 58, 455—492. 1896.
40. — Über Gesetzmäßigkeiten in den Spektren fester Körper II. *Ebenda* (3) 60, 662—723. 1897.
41. LUMMER, O. und PRINGSHELM, E.: Die Verteilung der Energie im Spektrum des schwarzen Körpers und des blanken Platins. *Verhandl. d. dtsh. physikal. Ges.* (2) 1, 218—235. 1899.
42. COBLENTZ, W. W.: Radiation Constants of Metals. *Bur. of stand., bull.* 5, 339—379. 1909.
43. — Selective Radiation from Various Substances III. *Ebenda* 7, 197 bis 225. 1910.

44. COBLENTZ, W. W.: Selective Radiation from Various Substances IV. *Ebenda* 9, 81—117. 1912.
45. — Bericht über die neueren Untersuchungen über ultrarote Emissionsspektren. *Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik* 7, 123—187. 1910.
46. HYDE, E. P.: The Synthetic Development of Radiation Laws for Metals. *Astrophys. Journ.* 36, 89—132. 1912.
47. PECZALSKY, TH.: Loi de rayonnement intégral et le rendement lumineux des métaux à hautes températures. *Compt. rend.* 162, 294. 1926.
48. — Détermination de la loi de rayonnement intégral d'un solid d'après le rendement lumineux. *Ebenda* 162, 648. 1916.
49. KOHN, H.: Die Lichtstärke des schwarzen Körpers in Hefnerkerzen und die Strahlungskonstante der Glühlampenkohle. *Ann. d. Physik* (4) 53, 320—336. 1917.
50. SENFTLEBEN, H. und BENEDICT, E.: Über die optischen Konstanten und die Strahlungsgesetze der Kohle. *Ebenda* (4) 54, 65—78. 1917.

# Die Grundgedanken der neueren Quantentheorie.

Erster Teil:

## Die Entwicklung bis 1926.

Von HANS THIRRING, Wien.

Mit 2 Abbildungen

### I. Einleitung.

1. Die im Jahre 1913 durch NIELS BOHR begründete Quantentheorie der Spektren, die der physikalischen Forschung der letzten anderthalb Jahrzehnte ihr charakteristisches Gepräge verliehen hat, ist von ihrem Schöpfer selbst von jeher nur als ein provisorischer Notbehelf angesehen worden. Es war gelungen, auf Grund bestimmter Postulate (Existenz stationärer, strahlungsloser Elektronenumläufe, Quantensprünge, Frequenzbedingung, Korrespondenzprinzip) das Zustandekommen der wichtigsten Typen der optischen und Röntgenspektren zu deuten und darüber hinaus noch überaus wertvolle Aufschlüsse über Atombau, Valenz, periodisches System usw. zu gewinnen. Die Grundpostulate selbst bildeten aber einen Fremdkörper im Bau der theoretischen Physik; ihr schroffer Widerspruch mit den Vorstellungen der klassischen Elektrodynamik und Mechanik war nur erträglich geworden durch die außerordentlichen Erfolge der Theorie, die ungeahnte Zusammenhänge zwischen Spektren, chemischen Eigenschaften usw. aufgedeckt hatte. So übermächtig war der Eindruck dieser Erfolge, daß die Mehrzahl der Forscher sich daran gewöhnt hatte, die Vorstellungen der Quantenbahnen und der Elektronensprünge als etwas Selbstverständliches entgegenzunehmen und mit ihnen ungehemmt zu operieren, ohne sich von der tiefen Kluft Rechenhaft abzulegen, die zwischen diesen Vorstellungen und der übrigen Begriffswelt der Physik klappte.

Die Sachlage änderte sich nun, als man bei fortgesetzter Anwendung der ursprünglichen „klassischen“ Quantentheorie immer häufiger auf Punkte stieß, wo sie einfach versagte. Beim Problem des Heliumspektrums, bei der Multiplettstruktur der Alkalispektren, beim anomalen ZEEMANN-Effekt, bei der Dispersion ergaben sich Schwierigkeiten ernstlicher Natur, die das latente Bedürfnis nach einer Umgestaltung der

Theorie von Grund aus wiederum wachrufen mußten. Diese Umgestaltung ist nun in den letzten Jahren von zwei ganz verschiedenen Seiten her in Angriff genommen worden, wobei bemerkenswerterweise beide Theorien trotz ihrer grundverschiedenen Ausgangspunkte praktisch zu den gleichen Ergebnissen führen. Die von HEISENBERG begründete und dann von BORN, JORDAN und DIRAC weiter ausgebauten *Quantenmechanik* kann als eine Art phänomenologische Theorie betrachtet werden, indem sie sich die Aufgabe setzt, nur Beziehungen zwischen *prinzipiell beobachtbaren* Größen herzustellen. Im Gegensatz dazu steht die von SCHRÖDINGER im Anschluß an Ideen von DE BROGLIE begründete *Wellenmechanik*. Sie operiert mit neuen, der direkten Beobachtung prinzipiell unzugänglichen Begriffen und Abstraktionen, wie z. B. mit Wellen unbekannter physikalischer Bedeutung in vieldimensionalen Räumen, verstößt also bewußt gegen jene Grundsätze, die HEISENBERG bei der Aufstellung seiner Theorie geleitet hatten. Trotzdem führt sie letzten Endes zu denselben Ergebnissen wie die Quantenmechanik, und zwar in einer für die rechnerische Behandlung viel vorteilhafteren Weise, so daß die Einführung der genannten Fiktionen sich als ein sehr nützliches Hilfsmittel erweist.

Die hier gegebene Darstellung soll dem Bedürfnis zahlreicher Physiker entgegenkommen, die Grundgedanken der nicht leicht zugänglichen neuen Theorie einmal überhaupt zu erfassen. Aus diesem Grunde wollen wir auf Breite und Verständlichkeit mehr Gewicht legen, als auf Exaktheit und Vollständigkeit des Berichtes; es soll das Gerippe der beiden Theorien losgelöst von allen Details in möglichst elementarer Form herausgearbeitet werden. Wir beschränken uns dabei im folgenden auf die erste Etappe der Entwicklung der Theorie, die etwa im Herbst 1926 erreicht worden ist. Den Bericht über die durch spätere Arbeiten von HEISENBERG und namentlich von DIRAC erzielte zweite Entwicklungsstufe ist für ein im nächsten Band der „Ergebnisse“ erscheinendes Referat vorgesehen.

## II. Das Strahlungsfeld von Elektronenumläufen nach der klassischen Elektrodynamik.

2. Die Problemstellung. Um die Gedankengänge der neuen Theorien besser zu verstehen, müssen wir etwas weiter ausholen und beginnen — selbst auf die Gefahr hin, längst Bekanntes wiederzukäuen — mit einer Gegenüberstellung der klassisch-elektrodynamischen und der quantentheoretischen Vorschriften für die Berechnung der von einem Atomsystem ausgehenden Strahlung<sup>1</sup>. Es sei gegeben ein System von Punktladungen nach Art des BOHR-RUTHERFORDSchen Kernmodells, bestehend aus

<sup>1</sup> Der mit den klassischen Methoden wohlvertraute Leser möge den Abschnitt II einfach überschlagen.

einem Atomkern und einem oder mehreren Elektronen, die unter dem Einfluß ihrer gegenseitigen Kräfte Umläufe um den Kern vollführen. Nach der klassischen Elektrodynamik läuft die Berechnung der Strahlung auf jene des von den Ladungen erzeugten elektromagnetischen Feldes hinaus. Zur Berechnung dieses Feldes liefern die elektrodynamischen Grundgleichungen ganz eindeutige Vorschriften, so daß zu einem vorgegebenen System von Ladungen und zu vorgegebenen Anfangsbedingungen stets ein ganz bestimmtes Feld und daher auch eine bestimmte Strahlung existiert. Die Aufgabe ihrer Berechnung ist jedoch eine höchst verwickelte und läßt sich, abgesehen von den allereinfachsten Fällen, nicht exakt durchführen. Denn das Feld in einem bestimmten Beobachtungspunkt, dem Aufpunkt  $P$ , hängt ab von der Lage und der Geschwindigkeit jedes einzelnen Elektrons zur Latenzzeit<sup>1</sup>  $t - r/c$ . Die Lage und Geschwindigkeit der einzelnen Elektronen ist aber wiederum durch das erst zu berechnende elektromagnetische Feld selbst bedingt. Obwohl daher Lösungen der Feld- und Bewegungsgleichungen immer existieren und die Bewegung des Systems im Sinne der klassischen Elektrodynamik durch Angabe der Anfangslagen und Anfangsgeschwindigkeiten der Elektronen vollständig determiniert wäre, findet man diese Lösungen praktisch nicht und hat daher zu Näherungsmethoden zu greifen. Der erste Schritt einer solchen Näherung besteht darin, daß man die elektromagnetischen Kräfte gegenüber den rein elektrostatischen vernachlässigt. Diese Vernachlässigung ist insofern zu rechtfertigen, als (wie schon BOHR in einer seiner ersten Abhandlungen auseinandergesetzt hatte) unter den in den Atomen voraussetzungsgemäß herrschenden Verhältnissen die elektrischen Kräfte gegenüber den magnetischen überwiegen. Da das COULOMBSche Elementargesetz der Elektrostatik dem NEWTONSchen Gravitationsgesetz formal äquivalent ist, wird bei Vernachlässigung der magnetischen Kräfte die Aufgabe der Berechnung der Elektronenbahnen auf das von der Astronomie her geläufige Planetenproblem zurückgeführt, das allerdings seinerseits für mehr als zwei Körper auch wieder nicht exakt lösbar ist.

3. **Die mechanischen Grundgleichungen.** Der Übersichtlichkeit halber seien im folgenden jene mechanischen Grundgesetze zusammengestellt, auf die wir uns später bei der Besprechung der Theorien von HEISENBERG, DE BROGLIE und SCHRÖDINGER fortlaufend zu beziehen haben. Es handelt sich im wesentlichen um die HAMILTONSche Formulierung der mechanischen Grundgleichungen, auf die sich die genannten Theorien durchweg stützen. Gleichzeitig sind es jene Gesetze, die es prinzipiell ermöglichen, den mechanischen Teil der oben gestellten Aufgabe zu erledigen: Berechnung der Elektronenbewegung

<sup>1</sup> Man versteht darunter jenen Augenblick, der vom Momente „jetzt“ um eine Zeitspanne zurückliegt, die gleich ist der Zeit, die das Licht braucht, um vom Orte der Ladung bis zum Aufpunkt  $P$  zu gelangen.

unter dem Einfluß des Kernfeldes und der Kräfte der übrigen Elektronen.

Wir beschränken uns auf konservative Systeme, d. h. auf solche mit konstanter Gesamtenergie  $E$ . Bezeichnet man die kinetische Energie des Systems mit  $T$ , die potentielle mit  $V$ , so soll also gelten

$$T + V = E. \quad (1)$$

Man bezeichnet die Koordinaten des Systemes, die entweder kartesische oder irgendwelche verallgemeinerte sein können, mit  $q_1, q_2, \dots, q_f$  ( $f$  sei die Zahl der Freiheitsgrade des Systems). Die kinetische Energie  $T(q, \dot{q})$  ist eine quadratische Form der  $\dot{q}^{*1}$ . Man führt bekanntlich an Stelle der Geschwindigkeiten  $\dot{q}$  die verallgemeinerten Impulse ein

$$p_k = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_k} \quad (2)$$

und eliminiert mit Hilfe der Gleichungen (2) die Geschwindigkeiten aus dem Ausdruck für die Gesamtenergie, der dadurch für den Fall konservativer Systeme in die mit  $H(p, q)$  bezeichnete HAMILTONSche Funktion übergeht:

$$T + V = H(p, q). \quad (3)$$

Beispiele: Aus dem Ausdruck für die kinetische Energie eines Massenpunktes von der Masse  $\mu$

$$T = \frac{\mu}{2} (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) \quad (4)$$

ergeben sich die Impulse in kartesischen Koordinaten zu  $p_x = \mu \dot{x}$  usw., und die HAMILTONSche Funktion für das Einkörperproblem lautet

$$H(p, q) = \frac{1}{2\mu} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V(x, y, z). \quad (5)$$

Für einen längs einer Geraden beweglichen Massenpunkt, der mit der Kraft  $-ax$  in seine Ruhelage  $x = 0$  gezogen wird (linearer harmonischer Oszillator), geht diese Gleichung über in

$$H(p, q) = \frac{1}{2\mu} p^2 + \frac{a}{2} q^2. \quad (6)$$

Für das entsprechende dreidimensionale Problem (harmonischer anisotroper Oszillator) heißt die entsprechende Formel

$$H(p, q) = \frac{1}{2\mu} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{1}{2} (ax^2 + by^2 + cz^2). \quad (6a)$$

In Polarkoordinaten drückt sich die kinetische Energie des Massenpunktes bekanntlich so aus:

$$T = \frac{\mu}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\vartheta}^2 + r^2 \sin^2 \vartheta \dot{\varphi}^2). \quad (7)$$

\*1  $\dot{q} = \frac{dq}{dt}$ .

Daraus folgt mit Hilfe von (2)

$$\dot{p}_r = \mu \dot{r}, \quad \dot{p}_\vartheta = \mu r^2 \dot{\vartheta}, \quad \dot{p}_\varphi = \mu r^2 \sin^2 \vartheta \dot{\varphi}. \quad (8)$$

Bezeichnet man daher die Elektronenladung mit  $e$ , so lautet die HAMILTONSche Funktion des dem Planetenproblem analogen Wasserstoffatommodells

$$H(p, q) = \frac{1}{2\mu} \left( p_r^2 + \frac{1}{r^2} p_\vartheta^2 + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} p_\varphi^2 \right) - \frac{e^2}{r}. \quad (9)$$

Die Grundgesetze der Mechanik lassen sich bekanntlich aus einem Variationsprinzip ableiten, das besagt, daß ein gewisses Integral, erstreckt über den wirklich eintretenden Bewegungsverlauf, einen Extremwert besitzt gegenüber allen Integralen mit gleichem Integranden, die über irgendwelche kinematisch mögliche Vergleichsbahnen erstreckt sind. Die Formulierung dieses Variationsprinzips kann auf verschiedene Weise erfolgen; eine der ältesten Fassungen ist die des *Prinzips der kleinsten Wirkung von MAUPERTUIS*:

$$\int_A^B T dt = \text{Min.}, \quad (10)$$

wobei als Vergleichsbewegungen solche zugelassen werden, die zwischen den gleichen Grenzen der räumlichen Koordinaten verlaufen und die gleiche Gesamtenergie  $E$  besitzen. Für den einzelnen Massenpunkt gilt  $T = \frac{\mu v^2}{2}$ , so daß man wegen  $v dt = ds$  die Bedingung (10) auch so schreiben kann

$$\int_A^B \mu v ds = \text{Min.}, \quad (11)$$

welche Beziehung in der DE BROGLIESchen Theorie eine wesentliche Rolle spielt.

Die zur Erfüllung dieser Extremumseigenschaft notwendigen Bedingungen (EULERSche Variationsbedingungen) lassen sich mit Hilfe der HAMILTONSchen Funktion  $H(p, q)$  in die Form der *kanonischen Grundgleichungen* der Mechanik bringen

$$\dot{q}_k = \frac{\partial H(p, q)}{\partial p_k}, \quad \dot{p}_k = - \frac{\partial H(p, q)}{\partial q_k} \quad k = 1, 2 \dots f. \quad (12)$$

Zur Integration dieser Gleichungen macht man oft mit Vorteil von der Tatsache Gebrauch, daß die kanonischen Gleichungen ihre Gestalt nicht ändern, wenn man an Stelle der Koordinaten  $q_k$  und der Impulse  $p_k$  neue Variable  $\bar{q}_k$  und  $\bar{p}_k$  durch eine Transformation einführt, die gewisse Bedingungen erfüllt<sup>1</sup>. Nach Ausführung einer solchen *kanonischen Transformation*

$$(p, q) \rightarrow (\bar{p}, \bar{q}) \quad (13)$$

<sup>1</sup> Über die Merkmale dieser kanonischen Transformationen vgl. etwa BORN, M. (4): § 7.

heißen also die transformierten Gleichungen wieder

$$\dot{\bar{q}}_k = \frac{\partial \bar{H}(\bar{p}, \bar{q})}{\partial \bar{p}_k}, \quad \dot{\bar{p}}_k = -\frac{\partial \bar{H}(\bar{p}, \bar{q})}{\partial \bar{q}_k}. \quad (12a)$$

Die kanonischen Transformationen führen dann ohne weiteres zu einer Integration der Grundgleichungen (12) bzw. (12a), wenn man sie so einrichten kann, daß die transformierte HAMILTONSche Funktion  $\bar{H}$  nur mehr von den  $\bar{p}_k$  und nicht mehr von den  $\bar{q}_k$  abhängt. Also

$$\bar{H} = \bar{H}(\bar{p}_1 \dots \bar{p}_f). \quad (14)$$

Gemäß (12a) gilt dann

$$\dot{\bar{p}}_k = 0 \quad \text{oder} \quad \bar{p}_k = \text{const} = \alpha_k. \quad (15)$$

Ferner

$$\dot{\bar{q}}_k = \frac{\partial \bar{H}}{\partial \bar{p}_k}(\bar{p}_1 \dots \bar{p}_f). \quad (16)$$

Die rechte Seite dieser Gleichung ist wegen (15) konstant. Wir setzen diese konstante Größe

$$\frac{\partial \bar{H}}{\partial \bar{p}_k} = \nu_k, \quad (17)$$

dann heißen die Integrale der Bewegungsgleichungen

$$\bar{q}_k = \nu_k t - \beta_k, \quad \bar{p}_k = \alpha_k. \quad (18)$$

Die folgenden Betrachtungen beschränken sich nun auf den Fall der sogenannten *bedingt periodischen* Bewegungen: Die ursprünglichen Koordinaten  $q_k$  des Systems ändern sich periodisch mit der Zeit, aber jede mit einer anderen Periodenlänge, so daß im allgemeinen der Ausgangspunkt nie wieder durchlaufen wird. (Beispiel: LISSAJOU-Figuren des ebenen anisotropen harmonischen Oszillators

$$x = a \cos \omega_1(t - \delta_1), \quad y = b \cos \omega_2(t - \delta_2). \quad (19)$$

Wenn  $\omega_1$  und  $\omega_2$  in keinem rationalen Verhältnis zueinander stehen, wiederholt sich die Bewegung nicht; anderenfalls dagegen läuft die Bahn nach einer endlichen Zahl von Umläufen in das alte Geleise zurück, das System wird dann als entartet bezeichnet.) Die auf die Lösungen (18) führenden transformierten Variablen ändern sich dagegen nicht periodisch mit der Zeit, da gemäß (18) die  $\bar{p}_k$  Konstante und die  $\bar{q}_k$  lineare Funktionen der Zeit sind. Die  $\bar{q}_k$  haben daher mit Rücksicht auf die Periodizität der Bewegung den Charakter von Winkeln oder von Funktionen von Winkeln, beispielsweise die vom Radiusvektor überstrichene Fläche. Wenn die Ausgangskordinaten periodische Funktionen der Zeit sein sollen, dann müssen sie gemäß (18) natürlich auch periodische Funktionen der  $\bar{q}_k$  sein, und zwar kann man den Maßstab der letzteren Größen so wählen, daß die Periodenlänge gleich eins wird. Die so normierten Größen  $\bar{q}_k$  werden dann als *Winkelvariable*  $w_k$  bezeichnet und



die zugehörigen „kanonisch konjugierten“ Impulse  $\bar{p}_k$  als *Wirkungsvariable*  $I_k$ . Die Größen  $\nu_k$  sind dann die Frequenzen der Umlaufbewegung, und es gilt gemäß (17)

$$\nu_k = \frac{\partial H(I_1, \dots, I_f)}{\partial I_k}. \quad (17a)$$

Diese Beziehung spielt in der BOHRschen Fassung der Quantentheorie eine wichtige Rolle.

Im Falle des Planetenproblems (Wasserstoffatom) hat man in die Grundgleichungen (12) die in Gleichung (9) angegebene Funktion für  $H(p, q)$  einzusetzen. Die Integration der Bewegungsgleichungen führt dann auf KEPLER-Ellipsen, deren Darstellung in Polarkoordinaten als bekannt vorausgesetzt werden kann<sup>1</sup> und im übrigen für das folgende ganz belanglos ist. Dagegen ist mit Hinblick auf die in der nächsten Ziffer besprochene Berechnung des Strahlungsfeldes die Fourierentwicklung der rechtwinkligen Koordinaten des Elektrons von Interesse. Für diese findet man<sup>2</sup>

$$\begin{aligned} x/a &= -\frac{3}{2}\varepsilon + \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cos n\omega t \\ y/a &= \sqrt{1-\varepsilon^2} \sum_{n=1}^{\infty} B_n \sin n\omega t. \end{aligned} \quad (20)$$

Hier bedeutet  $a$  die große Halbachse der Ellipse;  $\varepsilon$  ist die numerische Exzentrizität;  $\omega$  die Kreisfrequenz<sup>3</sup> des Umlaufes;  $A_n$  und  $B_n$  sind Koeffizienten, die nur von der Ordnungszahl  $n$  und von der numerischen Exzentrizität  $\varepsilon$  abhängen<sup>4</sup>. Die rechtwinkligen Koordinaten sind natürlich so gelegt, daß die  $X$ - und  $Y$ -Achsen parallel zur großen bzw. kleinen Halbachse der Ellipse liegen, während die  $Z$ -Achse senkrecht auf der Bahnebene steht.

**4. Die HERTZschen Formeln.** Nach der allfällig gelungenen Lösung des Bewegungsproblems bildet den nächsten Schritt der in Ziffer 2 gestellten Aufgabe die Berechnung des von den umlaufenden Elektronen erzeugten Feldes. Hierbei kann man sich auf jene Näherungen beschränken, die das Feld in einer Entfernung vom Atommittelpunkt beschreiben, die groß ist gegenüber der Wellenlänge der Strahlung. Außerdem bedient man sich des Superpositionsprinzips, welches besagt, daß man das von mehreren Punktladungen oder von mehreren Bewegungskomponenten einer Punktladung erzeugte Feld wegen der Linearität der elektrodynamischen Grundgleichungen erhält, indem man das Feld jeder einzelnen Bewegungskomponente berechnet und die Summe aller dieser

<sup>1</sup> BORN, M. (4): §§ 21 und 22.

<sup>2</sup> BORN, M. (4): S. 166 ff.

<sup>3</sup> Unter Kreisfrequenz versteht man die Zahl der Schwingungen (Umläufe) in  $2\pi$  sec.

<sup>4</sup> BORN, M. (4): S. 168.

Felder bildet. Die Zerlegung der Bewegung in einzelne Komponenten ist aber damit gleichbedeutend, daß man die bewegte Ladung durch linear (d. h. längs einer Geraden) schwingende Punktladungen ersetzt, deren Strahlung sich nach den von HEINRICH HERTZ angegebenen Formeln berechnen läßt. Zur Erläuterung dieser Formeln diene die in dem bekannten Buche von SOMMERFELD entnommene Abb. 1, in der der „Quellpunkt“  $O$  den Ort und  $\mathbf{v}$  den Geschwindigkeitsvektor der Punktladung bedeutet, während  $P$  der Aufpunkt ist, auf den sich die Angabe der Feldstärke bezieht. Die Richtung der elektrischen Feldstärke  $\mathbf{E}$  und der magnetischen Feldstärke  $\mathbf{H}$  geht aus der Abbildung hervor; ihre Beträge zur Zeit  $t$  sind gegeben durch

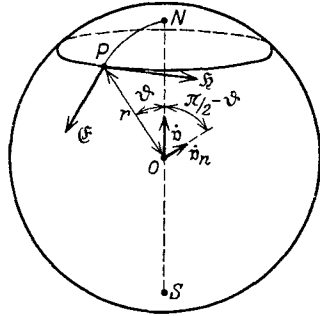


Abb. 1. Feld einer bewegten Punktladung in der Wellenzone.

$$|\mathbf{E}| = |\mathbf{H}| = \frac{e}{c^2 r} \dot{v}_n (t - r/c). \quad (21)$$

Hier bedeutet  $e$  die Ladung,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit,  $r$  den Abstand zwischen Quellpunkt und Aufpunkt,  $\dot{v}_n$  die Beschleunigungskomponente senkrecht zur Blickrichtung. Das Argument  $(t - r/c)$  deutet an, daß der Wert der Beschleunigungskomponente zur Latenzzeit  $t - r/c$  zu nehmen ist, wenn man das Feld zur Zeit  $t$  bestimmen will.

Die durch den Aufpunkt gehende Strahlungsleistung (Energiestrom pro Zeit- und Flächeneinheit) ist gegeben durch den POYNTINGSchen Vektor

$$|\mathbf{S}| = \frac{c}{4\pi} |\mathbf{E}| \cdot |\mathbf{H}| = \frac{e^2}{4\pi c^3 r^2} \dot{v}_n^2 (t - r/c) = \frac{e^2 \sin^2 \vartheta}{4\pi^2 c^3 r^2} \dot{v}^2 (t - r/c). \quad (22)$$

Die Strahlung ist polarisiert, wobei die Polarisationsenebene gemäß der in der Optik gebräuchlichen Terminologie durch den magnetischen Vektor  $\mathbf{H}$  und durch den Radiusvektor Quellpunkt-Aufpunkt gegeben ist. Für die bei der Betrachtung durch einen Polarisationsapparat wahrgenommene Intensität ist daher jene Komponente der Beschleunigung der Punktladung maßgebend, die auf der Visionsrichtung und auf der Polarisationsenebene des Polarisators senkrecht steht. — Die zeitliche Veränderlichkeit des Feldes kommt durch die zeitliche Veränderlichkeit der Beschleunigung  $\dot{v}_n$  zustande; die örtliche Veränderlichkeit dagegen dadurch, daß mit der Entfernung  $r$  zwischen Aufpunkt und Lichtquelle sich auch die Latenzzeit  $t - r/c$  ändert. Außerdem nimmt die Strahlungsintensität gemäß (22) mit dem Quadrat der Entfernung ab.

Gleichung (22) gibt das Feld einer einzelnen linear schwingenden Punktladung an; das Feld eines Systems von Elektronen, die irgendwelche nicht längs einer Geraden verlaufende Bewegungen ausführen, erhält man durch Superposition der zu jeder einzelnen Bewegungskom-

ponente gemäß (22) gebildeten Felder. Die raum-zeitliche Abhängigkeit eines solchen Feldes würde im allgemeinen einen sehr verwickelten Charakter haben. Die Spektralanalyse zeigt aber, daß die von leuchtenden Gasen (also von einem System einander wenig störender Atome oder Molekeln) emittierte Strahlung aus einzelnen Linien bestimmter Wellenlänge besteht. Die Erzeugung eines Spektrums ist nun nichts anderes als eine Art harmonischer Analyse, eine Auflösung des Strahlungsfeldes in einzelne Komponenten mit sinusförmiger zeitlicher und örtlicher Abhängigkeit. Die Anwesenheit von Spektrallinien führt also zu dem — übrigens auch wegen der Analogie mit der Planetenbewegung naheliegenden — Schluß, daß in der Bewegung des Elektronensystems periodische Glieder vorkommen. Eine periodische Bewegung läßt sich nun nach FOURIER in eine Reihe reiner Sinusschwingungen entwickeln. Es sei  $q$  die Koordinate der schwingenden Ladung, derart, daß für die Beschleunigung gilt  $|\ddot{v}| = \ddot{q}$ . Wenn nun  $q$  eine periodische Funktion mit der Grundfrequenz  $\omega$  ist, so läßt sie sich darstellen durch

$$q = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \sin n\omega(t - \delta_n), \quad (23)$$

wobei  $\delta_n$  eine von Glied zu Glied der Reihe veränderliche Phasenkonstante ist. Die durch die einzelnen Glieder der Reihe (23) gegebenen Teilschwingungen werden als *harmonische Komponenten* der Bewegung bezeichnet.

Zweimalige Differentiation des Ausdruckes (23) nach der Zeit liefert die in den Gleichungen (21) und (22) auftretende Beschleunigung

$$\ddot{v} = \ddot{q} = -\omega^2 \sum_{n=1}^{\infty} n^2 A_n \sin n\omega(t - \delta_n). \quad (24)$$

Nach dem oben erwähnten Superpositionsprinzip setzt sich nun das gesamte Wellenfeld der Punktladung aus den von den einzelnen Summanden der Reihe (24) erzeugten Feldern linear zusammen. Das nach der klassischen Elektrodynamik unter Berücksichtigung der hier verwendeten Näherungen zu erwartende Spektrum periodisch bewegter Punktladungen würde daher aus einer langwelligsten Linie von der Kreisfrequenz  $\omega$  und den zugehörigen harmonischen Oberschwingungen  $2\omega, 3\omega, \dots$  bestehen. Wenn die Bewegung der felderzeugenden Ladungen mehrfach periodisch ist (verschiedene Grundfrequenzen in verschiedenen Koordinatenrichtungen), so treten neben den Grund- und Oberschwingungen noch die Kombinationsfrequenzen auf, die durch lineare Überlagerung verschiedener Oberschwingungen entstehen. Geht man von den Kreisfrequenzen auf die gewöhnlichen Schwingungszahlen pro Sekunde zurück:  $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$ , so heißt der allgemeinste Ausdruck für die Frequenz einer Kombinationsschwingung

$$\nu = n_1 \nu_1 + n_2 \nu_2 + n_3 \nu_3 + \dots, \quad (25)$$

wobei die  $n_k$  ganze Zahlen sind. Unter Berücksichtigung der Beziehung (17a) läßt sich dieser Ausdruck auch so schreiben:

$$\nu = n_1 \frac{\partial H}{\partial I_1} + n_2 \frac{\partial H}{\partial I_2} + \dots \quad (26)$$

Die zu der  $n$ -ten Oberschwingung gehörige Intensität wäre nach (22) proportional  $(n^2 A_n)^2$  zu setzen. Bei Beobachtung durch einen Polarisator würde die volle Intensität dieser Strahlung dann wahrgenommen werden, wenn die Polarisations ebene die oben angegebene Lage (parallel zum magnetischen Vektor) hat. Es erweist sich für das spätere noch als zweckmäßig, die „Intensitätskomponenten“ der Strahlung anzugeben, d. h. jene Intensitäten  $S_n^{(1)}$  bzw.  $S_n^{(2)}$  der  $n$ -ten Oberschwingung, die bei Beobachtung unter zwei bestimmten aufeinander senkrechten Azimuten des Polarisationsapparates wahrgenommen werden. Zu diesem Zweck hat man für  $\dot{q}$  jeweils die zur Polarisations ebene normale Komponente des Beschleunigungsvektors der Punktladung einzusetzen. Bezeichnet man die FOURIER-Koeffizienten dieser Komponenten mit  $A_n^{(1)}$  bzw.  $A_n^{(2)}$ , so gilt nach (22) und (24)

$$\begin{aligned} S_n^{(1)} &\propto (n^2 A_n^{(1)})^2 \\ S_n^{(2)} &\propto (n^2 A_n^{(2)})^2. \end{aligned} \quad (27)$$

Diese Beziehung wird später zur Berechnung der Linienintensitäten nach HEISENBERG und SCHRÖDINGER benutzt werden. Es sei noch erwähnt, daß das Wort „Komponente“ hier gleichzeitig in doppeltem Sinne zu verstehen ist, nämlich einerseits als „Vektorkomponente“, d. h. Projektion auf eine vorgegebene Polarisationsrichtung und andererseits als „FOURIER-Komponente“, d. h. als jener Anteil, der zu einer bestimmten Partialschwingung gehört. Ferner sei bemerkt, daß der Proportionalitätsfaktor der Beziehung (27) gemäß (22) noch das Quadrat der elektrischen Ladung der schwingenden Korpuskeln enthält. Die in (22) auftretende Größe  $e\dot{v}$  stellt die zweite zeitliche Ableitung des *elektrischen Momentes* der Korpuskel in bezug auf den Schwingungsmittelpunkt dar. Die Intensitätskomponenten des Strahlungsfeldes sind daher proportional den Quadraten des zweiten zeitlichen Differentialquotienten der betreffenden Komponente des elektrischen Momentes der geladenen Korpuskeln.

Wir wenden nun die Formel (27) auf die Strahlung an, die nach der klassischen Elektrodynamik von einem Elektron emittiert würde, das auf einer Ellipsenbahn umläuft. Die zugehörigen FOURIER-Entwicklungen sind durch die Gleichungen (20) angegeben. Die folgende Tabelle gibt die Intensitätskomponenten, die theoretisch beobachtet werden müßten, wenn man das Modell längs der drei Koordinatenachsen anvisiert:

Beobachtungs- richtung	Polarisations- charakter der Strahlung	Polarisations- ebene	Intensitäts- komponenten
X	linear polarisiert	ZX	$S_n^z \propto (n^2 a \sqrt{1 - \epsilon^2} B_n)^2$
Y	„ „	YZ	$S_n^z \propto (n^2 a A_n)^2$
Z	elliptisch polarisiert		$\left\{ \begin{array}{l} S_n^x \propto (n^2 a \sqrt{1 - \epsilon^2} B_n)^2 \\ S_n^y \propto (n^2 a A_n)^2. \end{array} \right.$

Da die Exzentrizität der Bahn nach der klassischen Theorie keinen Einschränkungen unterliegt, kann sie natürlich auch gleich Null sein. Es ist dann  $A_n = B_n$  und die in der  $Z$ -Richtung austretende Strahlung wäre zirkular polarisiert.

5. **Kritik der vorstehenden Betrachtungen.** Die hier angedeutete Näherungsrechnung der klassischen Theorie würde also auf ein Spektrum führen, das aus den in der Frequenzskala äquidistanten Linien mit den Frequenzen  $\nu, 2\nu, 3\nu, \dots$  bestehen würde, deren Intensitätskomponenten in verschiedenen Beobachtungsrichtungen und verschiedenen Azimuts der Polarisation in der obenstehenden Tabelle angegeben sind. Der zweite Teil der im vorstehenden skizzierten Rechnungen, in dem mit Hilfe der HERTZschen Formeln das Strahlungsfeld aus gegebenen Bewegungskomponenten des Elektrons berechnet werden, ist hinreichend exakt, dagegen steckt in der Bahnberechnung des Elektrons selbst die Vernachlässigung, daß in die Bewegungsgleichungen (12) mit dem Ansatz (9) für die Energiefunktion nur die elektrostatische Anziehung des Kernes aufgenommen wurde, während die elektrodynamische Rückwirkung des Strahlungsfeldes auf das Elektron selbst nicht berücksichtigt worden ist. Diese Rückwirkung verursacht nun säkulare Störungen der Bewegung, die sich zwar innerhalb von Zeitintervallen von der Größenordnung der Umlaufperiode noch kaum bemerkbar machen, die aber in den zur praktischen Beobachtung erforderlichen Zeiten wohl eine Rolle spielen. Denn die Strahlung entzieht ja dem System dauernd Energie, was zur Folge hat, daß das Elektron in einer Art Spiralbahn immer näher an den Kern rückt, wobei nach dem dritten KEPLERSchen Gesetz die Umlauffrequenz mit abnehmendem Bahndurchmesser immer größer wird. Dementsprechend wird das oben angegebene Strahlungsfeld mit fixen Grund- und Oberfrequenzen nur während sehr kurzer Zeitintervalle, etwa von der Größenordnung weniger Umlaufperioden bestehen. In den zur Betrachtung einer Spektrallinie erforderlichen Zeiten würde sich dagegen der Bahndurchmesser und damit die Umlauffrequenz des Elektrons so stark ändern, daß an Stelle jeder Linie ein breites, nach Violett abgeschattiertes Band ausgestrahlt würde. Es ergibt sich demnach als Resultat der klassischen Elektrodynamik: Eine Ultramomentaufnahme (mit etwa  $10^{-13}$  sec Expositionszeit) des Spektrums eines RUTHERFORDSchen Wasserstoffatommodells müßte Linien liefern, die in

der Frequenzskala äquidistant sind; eine „Zeitaufnahme“ müßte dagegen ein nahezu kontinuierliches Spektrum ergeben.

Das faktisch beobachtete Wasserstoffspektrum sieht bekanntlich ganz anders aus; es enthält Serien scharfer Linien, die in der Frequenzskala nicht gleiche Abstände haben, sondern am kurzwelligen Ende jeder Serie eine Häufungsstelle aufweisen. Man könnte das Wasserstoffspektrum aus einem System harmonischer Oberschwingungen etwa durch eine Art stereographischer Projektion entstanden denken, die den unendlich fernen Punkt ins Endliche transformiert.

### III. Die BOHRsche Theorie.

**6. Existenz stationärer Zustände. Frequenzbedingung.** Die Ausführungen der vorigen Ziffer lehren, daß Kernmodell und Elektrodynamik zusammen zu offensichtlich falschen Ergebnissen hinsichtlich der Spektren führen. Während nun die älteren Versuche einer theoretischen Deutung des Wasserstoffspektrums das Bestreben zeigten, die elektrodynamischen Vorstellungen beizubehalten und das Atommodell dem Spektrum entsprechend zu adaptieren (J. J. THOMSON), entschied sich BOHR für das RUTHERFORDSche Kernmodell und verließ, gestützt auf die älteren Quantenansätze von PLANCK und EINSTEIN, den Boden der Elektrodynamik überhaupt. Die Grundpostulate seiner Theorie sind durch ihre Tragweite so bekannt geworden, daß eine Aufzählung in kurzen Schlagworten genügen dürfte.

*Existenz stationärer Zustände des Atoms.* Es gibt eine Reihe stationärer Bahnformen mit diskreten Energiewerten, auf denen die Elektronen strahlungslos umlaufen; für die Bewegung des Elektrons im H-Atom gilt daher im speziellen der Energieansatz (9) — abgesehen von der dort nicht berücksichtigten Relativitätskorrektur — exakt.

*Frequenzbedingung.* Beim Übergang von einem Zustand der Energie  $E_m$  zu einem Zustand der Energie  $E_n$  wird monochromatische Strahlung emittiert bzw. absorbiert, deren Frequenz gegeben ist durch

$$\nu(nm) = \frac{1}{h}(E_m - E_n). \quad (28)$$

Die von den Spektroskopikern längst festgestellte Tatsache, daß sich die Frequenzen der Serienlinien als Differenzen je zweier Glieder aus Serien von *Spektraltermen* darstellen lassen, findet hier eine anschauliche Deutung, indem die Spektraltermine nichts anderes darstellen, als die durch die PLANCKSche Konstante  $h$  dividierten Energiewerte der einzelnen stationären Zustände.

**7. Das Korrespondenzprinzip.** Die quantentheoretischen Vorschriften zur Berechnung der Frequenzen und Intensitäten der Spektrallinien sollen so beschaffen sein, daß sie im Grenzfall großer Wellenlängen (hoher Quantenzahlen) in jene der klassischen Elektrodynamik über-

gehen. Die Erfüllung dieser Forderung hinsichtlich der Frequenzen führt unter Benutzung der Gleichung (28) für periodische und bedingt periodische Bewegungen zu den in der nächsten Ziffer angegebenen Quantenbedingungen für die stationären Bahnen. Bezüglich der Anwendung des Korrespondenzprinzips auf die Intensitätskomponenten ist folgendes zu bemerken: Das Prinzip kann sich hinsichtlich der Intensitätsfragen nicht auf die Strahlung eines einzelnen Atoms beziehen, denn die bei einem einzelnen Emissionsakt ausgesendete Strahlung führt ja gemäß (28) gerade die Energie  $h\nu$  mit sich. Was nun tatsächlich beobachtet wird, ist auch gar nicht die Strahlung eines einzelnen Atoms, sondern jene einer sehr großen Anzahl von Atomen. Das Korrespondenzprinzip beschränkt sich daher, seinem heuristischen Charakter entsprechend, auf eine Aussage statistischer Natur; es liefert uns Anhaltspunkte hinsichtlich der *Übergangswahrscheinlichkeiten* zwischen den einzelnen stationären Zuständen. Die Intensitäten der einzelnen Linien im Spektrum eines leuchtenden Gases sind ja nach der Quantentheorie gleich dem Produkte der Energie  $h\nu$  eines einzelnen Lichtquants mal der Anzahl der emittierten Quanten der betreffenden Frequenz. Diese Zahl ist aber gleich jener der vollführten Übergänge. Nach der klassischen Elektrodynamik hängen dagegen die Intensitätskomponenten der einzelnen Linien gemäß (27) von den harmonischen Komponenten der Bewegung ab. BOHR hatte nun gezeigt, daß unter Benutzung der in Ziffer 8 angegebenen Quantenbedingungen die folgende Beziehung gilt: Seien  $n$  und  $m$  zwei ganze Zahlen, die groß sind gegenüber ihrer Differenz  $p = n - m$ , dann ist die Frequenz der beim Übergang zwischen dem  $m$ -ten und dem  $n$ -ten Zustand emittierten Strahlung annähernd gleich jener der  $p$ -ten Oberschwingung der Strahlung, die das Elektron nach der klassischen Elektrodynamik während des Umlaufes auf einer dieser beiden Bahnen erzeugen würde. Die Übertragung dieser hinsichtlich der Frequenzen gültigen Korrespondenz auf die Intensitäten liefert nach dem oben Gesagten folgendes: Die relative Häufigkeit der Übergänge (Übergangswahrscheinlichkeit) zwischen der  $m$ -ten und der  $n$ -ten Bahn hängt von der  $p$ -ten harmonischen Komponente der Bewegung des Elektrons auf einer dieser Bahnen ab. Die Art der funktionellen Abhängigkeit ist gegeben durch (27), wobei an Stelle von  $n$  der Index  $p$  zu setzen ist. Insbesondere kann aus dem vollständigen Fehlen gewisser Oberschwingungen in der Bewegung des Elektrons auf das Nichtauftreten der entsprechenden Übergänge geschlossen werden. Das Korrespondenzprinzip hat sich auf diese Weise zu den bekannten *Auswahlregeln* verschärfen lassen und hat sich dabei als ausgezeichnete Führer zum Verständnis gewisser Eigenheiten der Spektren erwiesen. Insbesondere konnte das Auftreten „verbotener“ Übergänge bei Störungen des Atoms durch ein äußeres Feld dadurch erklärt werden, daß infolge der Wirkung des Feldes die Bahnform derart verändert wird, daß früher

nicht vorkommende harmonische Komponenten der Bewegung hinzukommen.

Immerhin haften aber der Aussage des Korrespondenzprinzips gewisse Unsicherheiten an. An einem Quantensprung sind ja immer zwei Bahnen, die eine als Anfangsbahn, die andere als Endbahn, beteiligt. Von welcher dieser Bahnen sind die harmonischen Komponenten für die Übergangswahrscheinlichkeiten maßgebend? In Ermangelung einer eindeutigen Antwort auf diese Frage hat man sich damit geholfen, die betreffenden Größen aus der Anfangsbahn und der Endbahn zu mitteln<sup>1</sup>; das Bedürfnis nach einer schärferen Formulierung blieb aber bestehen und ist nun auch tatsächlich durch die von HEISENBERG und von SCHRÖDINGER vorgeschlagenen neueren Fassungen der Quantentheorie erfüllt worden.

**8. Die Quantenbedingungen.** Das zentrale Problem in der BOHRschen Fassung der Quantentheorie bildet die Festlegung der den stationären Zuständen des Atoms entsprechenden Elektronenbahnen (Quantenbahnen). Bei solchen Systemen, deren klassisch berechnete Bewegung periodisch oder bedingt periodisch ist, ergeben sich bestimmte Bedingungen für die stationären Bahnen unter Anwendung der im Korrespondenzprinzip ausgesprochenen Forderung, daß für hohe Quantenzahlen die gemäß (28) quantentheoretisch berechnete Strahlung mit jener übereinstimmen solle, die nach der klassischen Elektrodynamik zu erwarten wäre. Um diese *Quantenbedingungen* kennen zu lernen, knüpfen wir an die in Ziffer 3 mitgeteilten dynamischen Betrachtungen an. Wir denken uns die Gleichungen des mechanischen Systems durch Einführung von Winkel- und Wirkungsvariablen integriert. Einer bestimmten Bahn kommt dann bei bedingt periodischer Bewegung ein bestimmtes Wertesystem der Wirkungsvariablen  $I_k$  zu, die längs der ganzen Bewegung gemäß (15) und (16) konstant bleiben. Die Werte der  $I_k$  selbst hängen von den Anfangsbedingungen des Problems ab; sie könnten nach der klassischen Theorie beliebige Beträge annehmen. Nach der Quantentheorie ist dagegen nur ein Diskontinuum von Bahnen existenzfähig; dementsprechend werden auch die Wirkungsvariablen  $I_k$  nur diskrete Werte annehmen können. Es läßt sich nun leicht zeigen, daß dem Korrespondenzprinzip Genüge geleistet wird, wenn man für diese diskreten Werte den Ansatz macht

$$I_k = n_k h, \quad (29)$$

wobei die  $n_k$  positive ganze Zahlen sind, die wir als die *Quantenzahlen* des betreffenden Zustandes bezeichnen. Wir denken uns nämlich, das System führe gemäß den Vorstellungen der BOHRschen Theorie einen Übergang von dem durch die Quantenzahlen  $m_1, m_2, m_3, \dots$  gegebenen Zustand zu einem anderen mit den Quantenzahlen  $n_1, n_2, n_3, \dots$  aus.

<sup>1</sup> KRAMERS, H. A. (31).



wobei alle Differenzen  $m_k - n_k$  klein seien gegenüber den Werten der Quantenzahlen selbst. Gemäß der Frequenzbedingung (28) wird bei diesem Übergang eine Strahlung emittiert, deren Frequenz gegeben ist durch

$$h\nu = \Delta E = \Delta H = \frac{\partial H}{\partial I_1} \Delta I_1 + \frac{\partial H}{\partial I_2} \Delta I_2 + \dots \quad (30)$$

Wegen  $\Delta I_k = (m_k - n_k)h$  geht diese Gleichung über in

$$\nu = \frac{\partial H}{\partial I_1} (m_1 - n_1) + \frac{\partial H}{\partial I_2} (m_2 - n_2) + \dots^{*1},$$

dieser Ausdruck deckt sich nun mit dem in Ziffer 4 angegebenen allgemeinsten Ausdruck (26) für die nach der klassischen Theorie zu erwartende Strahlung. (Von den dort auftretenden Koeffizienten  $n_k$  war nur vorausgesetzt worden, daß sie ganze Zahlen sind, weshalb wir sie mit den hier auftretenden Differenzen  $m_k - n_k$  ohne weiteres identifizieren können.)

Durch den Ansatz (29) für die Quantenbedingungen der stationären Zustände wird also der Forderung des Korrespondenzprinzips hinsichtlich der Strahlungsfrequenzen Genüge geleistet.

Die Quantenbedingungen (29) lassen sich in der älteren von SOMMERFELD angegebenen Form auch so ausdrücken:

$$\oint p_k dq_k = n_k h, \quad (29a)$$

wobei jedoch die Wahl der Koordinaten  $q_k$  bzw.  $p_k$  noch bestimmten Bedingungen unterliegt (Separationsvariable).

Die Berechnung des Spektrums eines Atoms hätte daher nach BOHR in folgenden Schritten zu geschehen: Aufstellung des Energieausdruckes  $H(p, q)$  und der Bewegungsgleichungen (12) für das betrachtete Atommodell. Einführung von Wirkungsvariablen und Auswahl der stationären Bahnen gemäß (29). Berechnung der Energiewerte der einzelnen Bahnen, die mittels (28) die Frequenz der bei den Übergängen emittierten Linien liefern. Abschätzung der Intensitäten durch harmonische Analyse der Bewegungsformen der stationären Zustände.

**9. Die Leistungsfähigkeit der BOHRschen Theorie.** Die Anwendung der Quantenbedingungen (29) auf das Atommodell des Wasserstoffes, dessen Bewegungen durch (12) in Verbindung mit (9) gegeben sind, führt bekanntlich zu dem Ergebnis, daß die Energiewerte der einzelnen stationären Bahnen den Quadraten der Quantenzahlen  $n$  verkehrt proportional sind. Es gilt

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2}. \quad (31)$$

\*<sup>1</sup> Die Darstellung von  $\Delta H$  durch eine nach den linearen Gliedern abgebrochene TAYLORSche Reihe ist nur unter der oben gemachten Voraussetzung zulässig, daß die Differenzen  $m_k - n_k$  klein sind gegenüber den Quantenzahlen selbst.

Daraus ergibt sich unter Benutzung der Frequenzbedingung (28) die bekannte BALMERSche Serienformel

$$\nu = R \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad (32)$$

die nicht nur die richtige, von der Erfahrung geforderte Form besitzt, sondern darüber hinaus den richtigen numerischen Wert der RYDBERGSchen Konstanten  $R$ , gerechnet aus Masse und Ladung des Elektrons und aus der Strahlungskonstanten  $h$  liefert. Weiter zeigt sich, daß alle Feinheiten der Abweichungen von dem Energieansatz (9) durch die beobachteten Spektren richtig wiedergegeben werden. Die Berücksichtigung der Tatsache, daß die Kernmasse nicht unendlich groß ist, daß sich vielmehr Kern und Elektron um den gemeinsamen Schwerpunkt bewegen, liefert quantitativ richtig den Unterschied zwischen dem Wasserstoffspektrum und jenem des ionisierenden Heliums. Fügt man ferner dem Energieansatz (9) noch die potentielle Energie eines elektrischen Feldes hinzu, so erhält man die charakteristischen Linienaufspaltungen, die als STARK-Effekt beobachtet werden, usw. Auf diese wohlbekanntes Tatsachen sei mit allem Nachdruck verwiesen, um zu zeigen, daß die Anwendung der mechanischen Grundgleichungen (12) für die Berechnung der stationären Zustände in den hier angegebenen Fällen zweifellos zu Recht erfolgt. Eine Reform der Theorie der Wasserstoffspektren kann sich daher nur auf die *bildmäßige* Deutung des Vorganges (stationäre Bahnen, Quantensprünge usw.) beziehen. Die funktionellen Zusammenhänge zwischen den beobachteten Spektralfrequenzen und den sie erregenden Feldern werden durch Anwendung der mechanischen Grundgleichungen in Verbindung mit der Frequenzbedingung (28) mit voller Exaktheit geliefert, so daß jede neue Theorie sich mit Vorteil wieder auf gerade diese Beziehungen stützen wird. Dies gilt allerdings nur für die Einelektronensysteme (Wasserstoff, ionisiertes Helium und näherungsweise auch für die Alkalien und für die Röntgenspektren), wohingegen die Versuche einer exakten Behandlung des einfachsten Mehrlektronensystemes, des neutralen Heliums zu ausgesprochenen Widersprüchen mit der Erfahrung führten. Die Ergebnisse der Rechnungen fallen immer so aus, als ob die Bewegung eines Elektrons in einem statischen Feld (z. B. jenem des Kernes plus einem eventuell hinzutretenden äußeren Felde, wie beim Starkeffekt) durch die mechanischen Grundgleichungen völlig richtig beschrieben würde, während ein Versagen dieser Gleichungen schon eintritt, sobald es sich darum handelt, die Bewegung eines Elektrons unter dem Einfluß des Kernes und eines zweiten umlaufenden Elektrons zu beschreiben.

Auf ein solches Versagen mußte man übrigens nach den Grundvorstellungen der BOHR'Schen Theorie von vornherein gefaßt sein. Nach diesen Vorstellungen bleibt ja ein in einem Atom umlaufendes Elektron, das einem von außen erregten Strahlungsfeld ausgesetzt wird, so lange

ungestört auf seiner stationären Bahn, bis es durch Absorption eines Quants sprungweise auf eine höhere Quantenbahn gehoben wird. Es reagiert also auf die Wirkung des *Wechselfeldes* der Strahlung völlig unklassisch, und es war daher auch gar nicht zu erwarten, daß es auf das Wechselfeld eines zweiten im gleichen Atomverband befindlichen Elektrons so reagieren sollte, wie es die klassische Elektrodynamik und Mechanik vorschreibt. Die Theorie der stationären Zustände war also in diesem Punkte bereits an der Grenze ihrer Leistungsfähigkeit angelangt. Hingegen scheint der Frequenzbedingung (28) eine völlig universelle Bedeutung zuzukommen.

#### IV. Die Quantenmechanik HEISENBERGS.

10. Das Leitmotiv der HEISENBERGSchen Theorie. Wie schon einleitend bemerkt, geht die HEISENBERGSche Theorie von dem Grundsatz aus, nur Beziehungen zwischen prinzipiell beobachtbaren Größen aufzustellen. Sowohl bei der klassischen Berechnung des Strahlungsfeldes von Elektronensystemen als auch in der BOHRschen Quantentheorie hatte man wiederholt Verstöße gegen diesen Grundsatz begangen, indem man Integrale der Bewegungsgleichungen gesucht hatte, also die Koordinaten der einzelnen Elektronen des Atoms als Funktionen der Zeit zu bestimmen suchte. Die Resultate dieses Schrittes in der Berechnung des Strahlungsfeldes hatten nun gar keine direkte Beziehung zu den wirklich beobachtbaren Größen. Alle Angaben über den Ort des Elektrons als Funktion der Zeit, oder auch Angaben über Bahnelemente der stationären Bahnen, ihre Durchmesser, Exzentrizitäten, Neigungen haben gar nichts mit dem zu tun, was man den direkten spektroskopischen Messungen entnehmen kann. Die einer direkten Beobachtung zugänglichen Atomeigenschaften sind ja bloß die folgenden Daten: die Frequenzen der einzelnen Spektrallinien, ihre Intensitäten und ihr Polarisationszustand. Der letztere kommt bei einem System unregelmäßig orientierter Gasmolekeln natürlich nur dann in Betracht, wenn durch Anlegen eines äußeren Feldes eine bestimmte Richtung im leuchtenden Körper ausgezeichnet ist. Die Punkte: Intensitäten und Polarisationszustand können übrigens in einem zusammengezogen werden, indem man die Intensitäten in zwei zueinander senkrechten Azimuten der Polarisationsebene des Beobachtungsapparates einführt (das sind die in Ziffer 4 angegebenen „Intensitätskomponenten“). Neben den spektroskopischen Daten über die Atome liegen noch Anhaltspunkte über die möglichen Energiestufen der Atome oder Molekeln vor, die aus Elektronenstoßversuchen und aus Messungen der Ionisationsspannung gemessen worden sind. Diese liefern aber prinzipiell nichts Neues, sondern sind bloß als Ergänzung der spektroskopischen Daten zu betrachten, da sich ja Spektralfrequenzen und Energiestufen gemäß der BOHRschen Frequenzbedingung (28) nur um den universellen Faktor  $h$  unterscheiden.

Die wörtliche Ausführung des HEISENBERGSchen Programmes würde also darin bestehen, daß man Vorschriften bildet, nach denen aus gewissen Voraussetzungen über die Eigenschaften des Atommodells die Frequenzen und die Intensitätskomponenten der vom Atom emittierten oder absorbierten Strahlung berechnet werden können. Auf einem derart geradlinigen Wege hat sich dieses Programm bisher allerdings nicht verwirklichen lassen. Auch die HEISENBERGSche Theorie muß in ihrem Formalismus eine Anlehnung an die herkömmliche Mechanik suchen, wobei der Wahrheitsgehalt der BOHRschen Theorie, der in ihren funktionellen Beziehungen ganz unzweifelhaft steckt, in die neue Theorie hinübergenommen wird. Wir hatten in Ziffer 9 mit Nachdruck hervorgehoben, daß die mit Hilfe der mechanischen Grundgleichungen unter Benützung der Quantenbedingungen (29) berechneten Spektraltermine die Feinheiten der Wasserstoffspektren mit großer Exaktheit wiedergeben. Es mußte daher zweckmäßig erscheinen, diesen Gleichungen unter Beibehaltung ihrer Form einen neuen Inhalt so zu geben, daß dem Grundsatz Genüge geleistet wird, nur mit prinzipiell beobachtbaren Größen zu operieren.

**11. Das virtuelle Orchester.** Die Grundgleichungen (12) beziehen sich auf die Koordinaten und Impulse der Elektronen im Atom; die beobachtbaren Daten beziehen sich auf dessen Strahlung. Wenn wir also verlangen, daß die Gleichungen (12) Aussagen über *beobachtbare* Größen machen sollen, so müssen wir in ihnen an Stelle der  $q_k$  und  $p_k$  solche Größen einführen, die mit den Frequenzen oder mit den Intensitätskomponenten der Strahlung in einem eindeutigen Zusammenhang stehen. Eine solche Beziehung zwischen Strahlungsdaten und Atomdaten wird nun nach der klassischen Elektrodynamik durch die Gleichungen (27) geliefert, die die Intensitätskomponenten der Strahlung mit den harmonischen Komponenten der Elektronenbewegung verknüpfen. Wir können diese Gleichungen auch so auffassen, daß sie jeder Spektrallinie des Strahlungsfeldes einen Oszillator gleicher Frequenz zuordnen, dessen Amplituden durch die in der Relation (27) auftretenden Größen  $A_n$  gegeben sind.

Nun beziehen sich die Formeln (27) ihrer Herleitung aus den HERTZschen Formeln gemäß auf das nach der klassischen Theorie zu erwartende Strahlungsfeld, das aus den harmonischen Oberschwingungen und Kombinationsschwingungen einer oder mehrerer Grundfrequenzen bestehen würde. Die realen Serienspektren der atomaren Gase sehen aber ganz anders aus; ihre Frequenzen sind gegeben durch Gleichung (28), die sich für den Fall des Wasserstoffs auf (32) reduziert. Die Gesamtheit der Linien bildet demnach schon im einfachsten Fall eine zweidimensionale Mannigfaltigkeit, die mit Hilfe zweier Laufzahlen (Quantenzahlen) geordnet werden kann. Denken wir uns nun jede dieser Linien erzeugt durch einen harmonisch schwingenden Oszillator, so würde das gesamte

Atomspektrum zustandekommen durch das Zusammenklingen eines ganzen Systems, eines „virtuellen Orchesters“<sup>1</sup> von Oszillatoren geeigneter Schwingungszahlen.

Der erste wichtige Schritt der HEISENBERGSchen Theorie ist nun der folgende: An Stelle des Bildes vom Atom mit seinen kreisenden Elektronen (deren Umlauffrequenzen in gar keinem direkten Zusammenhang mit den Strahlungsfrequenzen stehen) tritt der abstraktere Begriff des virtuellen Orchesters solcher Oszillatoren, deren klassisch gerechnetes Strahlungsfeld das beobachtete Spektrum des betreffenden Atomes liefert<sup>2</sup>. Die Kenntnis der Frequenzen und Schwingungsamplituden des das Atom repräsentierenden Oszillatorensystemes ist also gleichbedeutend mit der Kenntnis der Frequenzen und Intensitätskomponenten seines Strahlungsfeldes. Der nächste und entscheidende Schritt der Theorie mußte daher darin bestehen, Vorschriften zu bilden, nach denen auf Grund gewisser Voraussetzungen über den Bau der Atome die genannten Daten des virtuellen Orchesters berechnet werden können. Diesen Schritt führte HEISENBERG durch eine sinngemäße Übertragung jener Vorschriften vom Typus der Gleichungen (9) und (12) aus, nach denen in der gewöhnlichen Mechanik die Koordinaten der Elektronen als Funktionen der Zeit zu berechnen sind.

Für diese Übertragung ist der Umstand charakteristisch, daß die einzelnen Koordinaten der Elektronen des Atommodelles durch das unendliche System der Amplituden des virtuellen Orchesters ersetzt werden. Schon beim einfachen Typus des nichtrelativistischen Wasserstoffspektrums, das durch die Gleichung (32) gegeben ist, bilden die Frequenzen und somit die fiktiven, das Atom repräsentierenden Oszillatoren eine zweidimensionale Mannigfaltigkeit, da die beiden Laufzahlen  $m$  und  $n$  unabhängig voneinander alle positiven ganzen Zahlen durchlaufen können. Wir können die Quantenzahlen  $m$  und  $n$  dazu benutzen, um eine Sitzordnung im virtuellen Orchester einzuführen, indem wir alle Oszillatoren mit gleichem  $n$  in eine Horizontalreihe und alle jene mit gleichem  $m$  in eine Vertikalreihe setzen. Bezeichnen wir eine kartesische Koordinate des  $(m, n)$ -ten Oszillators mit  $q(m, n)$ , so können wir für seine harmonische Bewegung setzen<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Dieser treffende Ausdruck ist von LANDÉ, A. (15) geprägt worden.

<sup>2</sup> Unter „beobachtbarem“ Spektrum eines Atomes darf man natürlich nicht das Spektrum eines einzelnen Atomes verstehen, denn dieses entzieht sich unserer Wahrnehmung, sondern jenes einer großen Anzahl von Atomen.

<sup>3</sup> Die den Größen  $\delta_n$  der Fourierreihen (23) und (24) entsprechende Phasenkonstante ist hier dadurch berücksichtigt, daß die Koeffizienten  $a(n, m)$  als komplexe Zahlen zu denken sind. Bildet man nach dem MOIVRESchen Theorem den Realteil der rechten Seite von (33), so erhält man die Summe aus einer Sinusfunktion und einer Kosinusfunktion von  $2\pi i \nu(n, m) t$ , die sich in bekannter Weise durch den Kosinus einer Differenz darstellen läßt. Gl. (33) ist als abgekürzte Schreibweise für die Aussage aufzufassen:  $q(m, n)$  ist gleich dem Realteil der rechten Seite von (33).

$$q(nm) = a(nm)e^{2\pi i\nu(nm)t}. \quad (33)$$

Die Gesamtheit der Amplituden des virtuellen Orchesters ist unter Berücksichtigung der oben vereinbarten Sitzordnung gegeben durch

$$q \rightarrow \begin{pmatrix} a(11) & a(12) & a(13) & \cdot & \cdot & \cdot \\ a(21) & a(22) & a(23) & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}. \quad (34)$$

An Stelle einer einzelnen Koordinate des Atoms tritt also in der Quantenmechanik ein unendliches Größensystem, das sich in Form eines quadratischen Schemas nach Art von (34) schreiben läßt und das aus später zu erörternden Gründen als eine *Matrix* bezeichnet wird. Um Matrizen kurz mit einem Buchstaben bezeichnen zu können, hat man für sie fette Buchstaben eingeführt.

Da in den kanonischen Grundgleichungen (12), auf die die quantenmechanischen Betrachtungen aufzubauen sind, neben den Koordinaten  $q_k$  auch die Impulse  $p_k$  auftreten, handelt es sich weiter darum, das quantenmechanische Gegenstück zu den Impulsen anzugeben. Bei Systemen, die aus Massenpunkten (Elektronen) bestehen, erhält man bei Verwendung kartesischer Koordinaten die Impulse durch Differentiation der Koordinaten nach der Zeit und Multiplikation mit der Elektronenmasse  $\mu$ . An Stelle eines Impulses  $p$  tritt also das folgende Schema, in dem wir wieder der Einfachheit halber die Exponentialglieder der Form  $\exp. 2\pi i\nu(nm)$  weglassen.

$$p \rightarrow 2\pi i\mu \cdot \begin{pmatrix} \nu(11)a(11) & \nu(11)a(12) & \nu(13)a(13) & \cdot \\ \nu(21)a(21) & \nu(22)a(22) & \nu(23)a(23) & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}. \quad (35)$$

Die Übertragung der mechanischen Grundgleichungen auf das virtuelle Orchester besteht nun darin, daß der Formalismus der Gleichungen (3) und (12) nachgebildet wird, wobei an Stelle der einzelnen Variablen  $p$  bzw.  $q$  die Matrizen (34) bzw. (35) treten. Es handelt sich also zunächst darum, aus Matrizen Funktionen von der Art der Energiefunktion  $H(p, q)$  aufzubauen. Zu diesem Zweck müssen Rechenvorschriften für derartige Funktionsbildungen aufgestellt werden. Mit Rücksicht auf die Möglichkeit von Potenzreihenentwicklungen können sich diese Vorschriften im Prinzip auf Addition, Multiplikation und die inversen Operationen beschränken.

**12. Die Grundregeln der Matrizenrechnung.** Additionsgesetz. Die Matrix  $c$  ist dann die Summe bzw. Differenz der beiden Matrizen  $a$  und  $b$ , wenn für jedes Wertepaar  $n$  und  $m$  die Beziehung gilt

$$c(nm) = a(nm) + b(nm) \\ \text{bzw. } c(nm) = a(nm) - b(nm). \quad (36)$$

Multiplikationsgesetz. Für jedes Glied des Produktes  $c = a \cdot b$  gilt

$$c(nm) = \sum_s a(ns)b(sm). \quad (37)$$

Zu diesem Multiplikationsgesetz gelangte HEISENBERG aus der Forderung, daß zwei Zahlenschemata, die zum gleichen Frequenzsystem gehören (wie z. B. die  $p$  und  $q$ -Matrix desselben virtuellen Orchesters) miteinander multipliziert ein Schema liefern, in dem keine neuen Frequenzen mehr auftreten. Diese Forderung wird durch das Multiplikationsgesetz (37) tatsächlich erfüllt. Denken wir uns nämlich die Matrizen (34) und (35) durch Hinzufügung der weggelassenen Exponentialglieder ergänzt, so wird die Zeitabhängigkeit des allgemeinen Gliedes des Produktes  $p \cdot q$  gegeben sein durch

$$\exp. 2\pi i \{ \nu(ns) + \nu(sm) \} t. \quad (38)$$

Da nun die quantentheoretischen Frequenzen sich stets als Differenz zweier Terme darstellen lassen, gehören die Summen zweier Frequenzen immer wieder dem gleichen Frequenzsystem an. — Das so erhaltene Multiplikationsgesetz deckt sich nun mit dem aus der Determinantentheorie her geläufigen Gesetz der Matrizenmultiplikation, wodurch die Bezeichnung „Matrix“ für die durch (34) bzw. (35) gegebenen Größenschemata a posteriori gerechtfertigt ist.

Die Matrizenmultiplikation ist dadurch ausgezeichnet, daß sie nicht kommutativ ist. Denn es ist im allgemeinen

$$\sum_s a(ns)b(sm) \neq \sum_s b(ns)a(sm).$$

Man bezeichnet die Größe

$$a \cdot b - b \cdot a = d, \quad (39)$$

die bei einer dem kommutativen Gesetz folgenden Produktbildung verschwinden müßte, als die *Multiplikationsdifferenz* von  $a$  und  $b$ \*<sup>1</sup>. Diese Größe spielt, wie wir später gleich sehen werden, in der HEISENBERGSchen Theorie eine entscheidende Rolle.

Ein weiterer kleiner Schritt führt nun noch zum Begriff der Division

\*<sup>1</sup> Man überzeugt sich von dem Nichtverschwinden der Multiplikationsdifferenz zweier Matrizen am einfachsten, wenn man, so wie es in der Darstellung von HAAS, A. (12) geschieht, das Multiplikationsgesetz (37) auf 2 zweireihige Matrizen anwendet. Es sei

$$c = ab = \begin{Bmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{Bmatrix}; \quad e = ba = \begin{Bmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{Bmatrix}.$$

Dann gilt

$$c_{11} = a_{11}b_{11} + a_{12}b_{21}$$

$$c_{12} = a_{11}b_{12} + a_{12}b_{22} \text{ usw.}$$

Ferner

$$e_{11} = a_{11}b_{11} + a_{21}b_{12}$$

$$e_{12} = a_{12}b_{11} + a_{22}b_{12} \text{ usw.}$$

Daher

$$d_{11} = c_{11} - e_{11} = a_{12}b_{21} - a_{21}b_{12}$$

$$d_{12} = c_{12} - e_{12} = a_{12}(b_{22} - b_{11}) + b_{12}(a_{11} - a_{22}) \text{ usw.}$$

zweier Matrizen. Man versteht unter einer *Diagonalmatrix* eine solche, bei der nur die Diagonalglieder von Null verschieden sind. Es ist also  $\mathbf{a}$  eine Diagonalmatrix, wenn

$$a(nm) = \begin{cases} \neq 0 & \text{für } n = m \\ = 0 & \text{für } n \neq m. \end{cases} \quad (40)$$

Wenn nun in einer solchen Diagonalmatrix insbesondere alle Diagonalglieder gleich eins sind, so bezeichnet man sie als die *Einheitsmatrix*  $\varepsilon$ :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \mathbf{1} & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & \mathbf{1} & 0 & 0 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & \mathbf{1} & 0 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix} \quad (41)$$

Eine Matrix heißt nun zu einer zweiten Matrix *reziprok*, wenn das nach der Vorschrift (37) gebildete Produkt der beiden Matrizen eine Einheitsmatrix darstellt. Bezeichnen wir die zu einer Matrix  $\mathbf{a}$  reziproke Matrix gemäß der Schreibweise der gewöhnlichen Algebra mit  $\mathbf{a}^{-1}$ , so gilt

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^{-1} = \varepsilon. \quad (42)$$

Unter der *Division* durch eine Matrix  $\mathbf{a}$  versteht man dann einfach die nach (37) ausgeführte Multiplikation mit ihrer reziproken Matrix  $\mathbf{a}^{-1}$ :

$$\mathbf{b}/\mathbf{a} = \mathbf{b} \cdot \mathbf{a}^{-1}. \quad (43)$$

Mit Hilfe des Divisionsbegriffes kann man dann schließlich noch den Differentialquotienten einer Matrizenfunktion nach einer Argumentmatrix definieren. Es sei  $\mathbf{y} = \mathbf{f}(\mathbf{x})$  eine nach den obigen Vorschriften aufgebaute Funktion der Matrix  $\mathbf{x}$ . Dann ist die Ableitung nach  $\mathbf{x}$  gegeben durch

$$\frac{d\mathbf{y}}{d\mathbf{x}} = \lim_{\alpha=0} \frac{\mathbf{f}(\mathbf{x} + \alpha) - \mathbf{f}(\mathbf{x})}{\alpha} \quad (44)$$

wobei  $\alpha$  eine solche Matrix ist, die durch Multiplikation der Einheitsmatrix mit einer reinen Zahl  $\alpha$  entsteht:  $\alpha = \alpha\varepsilon$ , und wobei die Division durch  $\alpha$  in dem oben durch die Gleichung (43) definierten Sinne zu verstehen ist.

**13. Die Matrizenmechanik.** Die in der vorigen Ziffer mitgeteilten Rechenregeln ermöglichen es nun, jene Operationen, die in der gewöhnlichen Mechanik zur Aufstellung der Bewegungsgleichungen des Problems führen, auf das Matrizenschema zu übertragen. Geradeso wie man also in der klassischen Mechanik aus den Koordinaten und Impulsen des Systemes die HAMILTONSche Funktion  $H(p, q)$  bildet, baut man in der Quantenmechanik aus Matrizen die dem jeweiligen Charakter des Systemes entsprechende Funktion  $\mathbf{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})$  auf, wobei die funktionelle Struktur von  $\mathbf{H}$ , d. h. die Art ihrer Abhängigkeit von den Argumenten  $\mathbf{p}$  und  $\mathbf{q}$ , ganz ungeändert aus der gewöhnlichen Mechanik übernommen wird. Für den harmonischen Oszillator heißt also beispielsweise die Energiefunktion genau nach dem Muster von Gleichung (6)



$$H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \frac{1}{2\mu} \mathbf{p}^2 + \frac{a}{2} \mathbf{q}^2,$$

nur sind die Argumente  $\mathbf{p}$  und  $\mathbf{q}$  nicht einfache Zahlen, sondern Matrizen, und die Funktion  $H$  selbst ist ebenfalls wieder eine Matrix.

Mit Hilfe der Differentiationsregel (44) können dann die kanonischen Gleichungen (12) nachgebildet werden:

$$\dot{q}_k = \frac{\partial \bar{H}}{\partial p_k}; \quad \dot{p}_k = -\frac{\partial \bar{H}}{\partial q_k}. \quad (45)$$

Unter Benützung weiterer, über den Rahmen dieser Darstellung hinausgehender Rechenregeln stellt sich dann heraus, daß diese Gleichungen uns gar nicht mehr als Differentialgleichungen entgegentreten, sondern als Systeme gewöhnlicher algebraischer Gleichungen. Dies hängt letzten Endes damit zusammen, daß die einzelnen Matrixkomponenten ja schon als  $\varepsilon$ -Potenzen der Zeit angesetzt sind. Die Integration einer gewöhnlichen Schwingungsgleichung vom Typus

$$m\ddot{x} + \alpha\dot{x} + ax = 0,$$

in die man mit dem Ansatz  $x = Ae^{i\omega t}$  eingeht, läuft ja auch auf die Lösung einer algebraischen Gleichung hinaus.

Es zeigt sich nun weiter, daß nicht jedes beliebige Lösungssystem der in Matrizenform gebrachten Bewegungsgleichungen (45) unser virtuelles Orchester die richtige Symphonie spielen läßt. Es liegt ja im Wesen der Quantentheorie, daß aus dem Kontinuum aller vom rein mechanischen Standpunkt aus möglichen Bewegungen ein Diskontinuum quantenmäßig erlaubter Bahnen ausgewählt wird. In der BOHRschen Theorie erfolgte diese Auswahl durch Einführung der Quantenbedingungen (29). HEISENBERG fand nun, daß das Gegenstück zu diesen Bedingungen in der Quantenmechanik folgendermaßen lautet: Die für unser Problem brauchbaren Matrizen  $\mathbf{p}$  und  $\mathbf{q}$ , die Lösungen der verallgemeinerten Grundgleichungen (45) darstellen, müssen der folgenden, als *Vertauschungsrelation* bezeichneten Nebenbedingung genügen:

$$\mathbf{p}\mathbf{q} - \mathbf{q}\mathbf{p} = \frac{h}{2\pi i} \cdot \varepsilon. \quad (46)$$

Hat man nun ein die Vertauschungsrelation befriedigendes Lösungssystem  $\mathbf{p}$  und  $\mathbf{q}$  der Bewegungsgleichungen (45) gefunden, so stellen die einzelnen Glieder  $q(nm)$  der Matrix  $\mathbf{q}$  die Amplituden des virtuellen Orchesters dar. Aus ihnen lassen sich dann mit Hilfe der HERTZschen Formeln (27) die Intensitätskomponenten der einzelnen Linien berechnen, und zwar ist  $q(nm)$  speziell für die Intensität jener Linie maßgebend, die im Sinne der ursprünglichen BOHRschen Theorie beim Übergange  $m \rightarrow n$  ausgestrahlt würde. Zur Anwendung der Formeln (27) ist allerdings noch die Kenntnis der zugehörigen Frequenz  $\nu(nm)$  erforderlich, die ja überhaupt das primäre und wichtigste Datum einer Spektrallinie darstellt.

Zur Berechnung der Frequenzen übernimmt nun HEISENBERG die BOHRsche Frequenzbedingung (28) ganz ungeändert<sup>1</sup>:

$$h\nu(nm) = E_m - E_n. \quad (28)$$

$E_m$  und  $E_n$  hatten in der ursprünglichen Quantentheorie die Energie von Anfangs- bzw. Endbahn des Quantensprunges bedeutet. Da nun in der neuen Theorie die Begriffe der Elektronenbahnen und der Quantensprünge als abgeschafft zu betrachten sind, fragt es sich, welche Größen des Matrizenformalismus an Stelle der Energien der einzelnen Quantenzustände treten. Dazu müssen wir uns nur vor Augen halten, daß die HAMILTONSche Funktion  $H(\mathbf{p}, \mathbf{q})$  für konservative Systeme — auf die wir uns ja hier beschränken — die Energie bedeutet. Diese ist nun in dem neuen Rechenformalismus zunächst selbst wieder eine Matrix  $H(nm)$ :

$$H = \begin{pmatrix} H(11) & H(12) & H(13) & \cdot & \cdot & \cdot \\ H(21) & H(22) & H(23) & \cdot & \cdot & \cdot \\ H(31) & H(32) & H(33) & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$$

Hier stoßen wir *scheinbar* zunächst auf eine gewisse Schwierigkeit bei der Übersetzung der Begriffe der älteren Theorie auf jene der neuen. Die Grundrelation zwischen den Größen der neuen und der alten Theorie ist ja die, daß irgendein Matrixelement  $(nm)$  der neuen Theorie eine Größe angibt, die sich auf einen Übergang  $m \rightarrow n$  der älteren Theorie bezieht. Also

BOHR	HEISENBERG
$m \rightarrow n$	$(nm)$

Es bedeutet z. B.  $\nu(nm)$  die Frequenz der beim Übergang  $m \rightarrow n$  emittierten Strahlung,  $q(nm)$  hängt mit ihrer Intensität zusammen usw. Hinsichtlich der Matrixelemente  $\nu(nm)$  und  $q(nm)$  funktioniert also unser Übersetzungsschema ohne weiteres. Wir stoßen aber auf die oben erwähnte scheinbare Schwierigkeit, wenn wir das Matrixelement  $H(nm)$  in eine Relation bringen wollen zu den Energiewerten  $E_m$  der BOHRschen Quantenzustände. Denn  $E_m$  ist ja ein Datum, das sich auf einen *einzelnen* Quantenzustand bezieht, die Matrixelemente sollen dagegen jenen Größen der BOHRschen Theorie entsprechen, die sich auf *Übergänge* zwischen je zwei Zuständen beziehen. Diese Schwierigkeit wird nun in der HEISENBERGSchen Theorie automatisch dadurch behoben, daß sich folgendes herausstellt: Jene Matrizen  $\mathbf{p}$  und  $\mathbf{q}$ , die die Vertauschungsrelation (46) erfüllen und gleichzeitig Lösungen der Bewegungsgleichungen sind, haben die Eigenschaft, daß sie, in die HAMILTONSche Funktion  $H(\mathbf{p}, \mathbf{q})$  eingesetzt, diese zu einer *Diagonalmatrix* machen.  $H$  nimmt also die Gestalt an:

<sup>1</sup> Die ganze Matrizenmethode ist ja von vornherein auf die Verwendung der Frequenzbedingung (28) zugespißt, daher ergibt sich diese auch nachträglich aus dem einmal gewählten Rechenformalismus von selbst.

$$H = \begin{pmatrix} H(11) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & H(22) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & H(33) & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix} \quad (47)$$

Die in der Hauptdiagonale stehenden Matrixelemente von  $H$  sind nun gerade jene Größen, die den Energiewerten  $E_m$  der BOHRschen Theorie entsprechen:

$$\begin{aligned} H(mm) &= E_m \\ H(nm) &= 0 \quad \text{für } n \neq m. \end{aligned}$$

Hat man also ein die Vertauschungsrelation erfüllendes Lösungssystem  $p, q$ , so erhält man durch Einsetzen in die HAMILTONSche Funktion die Energiestufen und daraus gemäß der Gleichung

$$h\nu(nm) = H(mm) - H(nn)$$

die Frequenz der Linie  $(nm)$ . Ihre Intensität erhält man, indem man das entsprechende Element  $q(nm)$  der Matrix  $q$  in den HERTZschen Ausdruck (27) einsetzt.

Die Integration der Grundgleichungen (45) wird durch die Tatsache vereinfacht, daß der Satz, wonach die der Vertauschungsrelation genügenden Lösungen der Gleichung (45) die HAMILTONSche Funktion  $H(p, q)$  zu einer Diagonalmatrix machen, umkehrbar ist: Solche Matrizen  $p$  und  $q$ , die der Gleichung (46) genügen und die Eigenschaft haben, daß sie, in  $H(p, q)$  eingesetzt, diese Größe zu einer Diagonalmatrix machen, stellen Lösungen der Grundgleichungen (45) dar.

**14. Kurze Zusammenfassung der Matrizenmethode.** An Stelle der prinzipiell unbeobachtbaren Koordinaten und Impulse der Elektronen des Atoms tritt die Matrix der Schwingungsamplituden des virtuellen Orchesters. Von dem mechanischen Bild des Atoms übernimmt man ungeändert nur die funktionelle Abhängigkeit der HAMILTONSchen Funktion von ihren Argumenten. Die Berechnung der beobachtbaren Energiestufen und des Spektrums des Atoms geschieht in folgenden Schritten:

1. Man bildet aus den modellmäßigen Vorstellungen, die man sich über das Atom macht, die gewöhnliche, der klassischen Mechanik entsprechende HAMILTONSche Funktion  $H(p, q)$ . Nach dem Muster dieser Funktion bildet man aus einer  $q$ -Matrix und aus einer  $p$ -Matrix eine gleichgebaute Matrizenfunktion  $H(p, q)$ , wobei man natürlich die für Matrizen gültigen Operationsregeln wie Additionsgesetz und Multiplikationsgesetz zu berücksichtigen hat. Die einzelnen Matrixelemente  $q(mn)$  und  $p(mn)$  sind dabei noch unbestimmte Größen, ebenso wie die  $p$  und  $q$  der klassischen Dynamik die unbekannt, erst zu bestimmenden Funktionen sind.

2. Man sucht solche Matrizen  $p$  und  $q$  zu bestimmen, die die Vertauschungsrelation (46) erfüllen und gleichzeitig die Matrizenfunktion

$H(\mathbf{p}, \mathbf{q})$  zu einer Diagonalmatrix machen. Dieser zweite Schritt ist der wesentlichste und auch der rechnerisch schwierigste des ganzen Prozesses; er entspricht der Integration der Bewegungsgleichungen in der klassischen Mechanik.

3. Man berechnet sich die Energiestufen durch Bildung der Differenzen der Diagonalglieder der Matrix  $H$  und aus diesen Differenzen die Linienfrequenzen gemäß der gewöhnlichen BOHRschen Frequenzbedingung (28).

4. Berechnung der zugehörigen relativen Intensitäten  $J_{m,n}$  nach der, der HERTZschen Dipolformel nachgebildeten Gleichung

$$S_{nm} \propto (\nu(nm))^2 q(nm)^2. \quad (27a)$$

Beim Versuch der praktischen Durchführung dieser Vorschriften stellt sich allerdings heraus, daß die rechnerischen Schwierigkeiten des Schrittes 2 unüberwindlich werden, sobald man nur einigermaßen kompliziertere Probleme behandeln will. Man hilft sich da zum Teil in der Weise weiter, daß man Vorschriften bildet, die der Störungsrechnung der klassischen Elektrodynamik entsprechen<sup>1</sup>. Ferner sei darauf hingewiesen, daß der Quantenmechanik durch DIRAC (22) einerseits und durch BORN und WIENER (19) andererseits eine neue Formulierung gegeben worden ist, auf die jedoch im vorliegenden ersten Teil des Berichtes noch nicht eingegangen werden kann.

15. **Die Ergebnisse der Quantenmechanik.** Die Ergebnisse der bisher auf Grund der Quantenmechanik durchgeführten Rechnungen decken sich mit jenen der „klassischen“ Quantentheorie dort, wo diese mit der Erfahrung in Einklang gestanden ist. Dagegen treten bemerkenswertere Abweichungen gerade in jenen Punkten auf, wo die ursprüngliche Quantentheorie versagte oder nur mit Hilfe ad hoc eingeführter Hypothesen die richtigen Resultate zu liefern vermochte. Es sei hier nur erwähnt, daß die halben Quantenzahlen, die man zur Anpassung an die Erfahrung ohne theoretische Rechtfertigung in die Theorie der Multiplettstruktur und der Bandenspektren eingeführt hatte, sich aus der Quantenmechanik zwangsweise von selbst ergeben. Ferner hatte man zur Darstellung der Linienaufspaltungen im anomalen Zeemaneffekt einen empirischen Ausdruck, den sogenannten LANDÉSchen Aufspaltungsfaktor  $g$  eingeführt, dessen deduktive Herleitung nachträglich mit Hilfe der Quantenmechanik gelungen ist. Einer der wichtigsten Fortschritte der neuen Betrachtungsweise besteht weiter darin, daß die Aussagen über Linienintensitäten und die sich daraus in einzelnen Fällen ergebenden Auswahlregeln nunmehr mit voller Schärfe geliefert werden, während das Korrespondenzprinzip der ursprünglichen BOHRschen Theorie sich nur im Grenzfall hoher Quantenzahlen scharf fassen ließ, dagegen im Gebiete kleiner Quantenzahlen nur verschwommene Aussagen

<sup>1</sup> BORN, M. (5).

zu machen vermochte. Die Anwendung der am Ende der vorigen Ziffer erwähnten Störungstheorie führt ferner auf geradlinigem Wege zu jener Dispersionstheorie, die schon früher von LADENBURG (34) in mehr intuitiver als zwangsläufiger Weise aufgestellt worden war. (Die Verbesserung der LADENBURGSchen Dispersionsformel durch KRAMERS [32, 33] hatte, nebenbei bemerkt, den Anstoß zur ersten quantenmechanischen Arbeit HEISENBERGS gegeben.) Das Charakteristische der erwähnten Dispersionsformel liegt darin, daß in ihr, so wie es die Erfahrung verlangt, statt der Umlauffrequenzen der Elektronen die Linienfrequenzen selbst als Resonanzstellen des Spektrums auftreten. Die Quantenmechanik erweitert ferner den Umfang des einer rechnerischen Behandlung zugänglichen Problembereiches von Quantenphänomenen. Die strikte Anwendung der in den Ziffern 6—8 angegebenen Vorschriften der älteren Quantentheorie ist ja auf solche Systeme beschränkt, deren Bewegung nach der klassischen Mechanik periodisch oder bedingt periodisch verläuft. Bei nicht-periodischen Vorgängen, also bei Zusammenstößen zwischen Atomen und Elektronen oder zwischen Atomen und  $\alpha$ -Partikeln, mußte man sich nach der älteren Theorie mit Pauschalbetrachtungen über den Austausch von Impuls und Energie begnügen. Die Quantenmechanik ermöglicht nun insbesondere mit Hilfe der in Abschnitt VI besprochenen SCHRÖDINGERSchen Wellengleichung eine direkte Behandlung derartiger aperiodischer Vorgänge<sup>1</sup>. Schließlich sei nur erwähnt, daß die Quantenmechanik die Hoffnung entstehen ließ, eine Erklärung für die bisher ziemlich unverständlichen homöopolaren Bindungen (wie z. B. die  $H-H$ -Bindung der Wasserstoffmolekeln) zu finden, indem solche Bindungen mit einer Art Resonanzphänomen in Zusammenhang gebracht werden.

**16. Kritik der Quantenmechanik.** Die bisherigen Anwendungen der HEISENBERGSchen Quantenmechanik lassen diese als eine zweite bessere Approximation an die Wirklichkeit erscheinen, als es die ursprüngliche Quantentheorie war. Außerdem sind aus ihr nach Möglichkeit alle „metaphysischen“ Begriffe, wie Elektronenorte im Atom usw., ausgemerzt. Die HEISENBERGSche Theorie stellt ein nacktes Rechenschema zur Berechnung der Energiestufen des Atoms bzw. der Frequenzen und Intensitäten seiner Spektrallinien dar. Die Nacktheit und Unanschaulichkeit dieses Schemas ist eine bewußte und gewollte. Auf die Frage, wie denn eigentlich ein Atom aussieht, würde HEISENBERG etwa so antworten: „Du Tor, deine Frage ist ebenso sinnlos, wie die eines Kindes, das fragt, ob denn das Christkind ein Bub oder ein Mädchel sei. Ein Atom ist ein Ding, dem die Eigenschaft des ‚Aussehens‘ ebenso abgeht wie dem Christkind das Merkmal von Geschlecht oder Nationalität. Die Eigenschaften der Atome äußern sich unserer Sinnenwelt durch ihre Spektren, durch ihre bei den Elektronenstoßversuchen beobachteten Energie-

<sup>1</sup> BORN, M. (17).

stufen usw. Diese werden nun durch die Vorschriften der Quantenmechanik prinzipiell eindeutig gegeben.“

Obwohl nun diese Argumentation auf der einen Seite ganz unanfechtbar erscheint, lohnt es sich doch, die Frage noch von einem ganz anderen Gesichtspunkt aus zu betrachten. Man darf nicht vergessen, daß die Berechnung der Frequenzen, Intensitäten, Aufspaltungen der Spektrallinien nicht das letzte Ziel der Atomforschung darstellt. Das Hauptproblem ist zweifellos die Frage nach der Konstitution der Materie überhaupt, nach den Beziehungen zwischen den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Stoffe usw. Die Berechnung der Spektren ist dagegen lediglich als eine Art Kontrolle dafür aufzufassen, ob das betreffende Atommodell richtig gewählt wurde oder nicht; sobald es sich einmal als zutreffend erwiesen hat, ist die Berechnung jeder weiteren Spektrallinie eine uninteressante Rechenübung<sup>1</sup>. Fingieren wir etwa den günstigsten Fall, daß die Quantenmechanik in der von HEISENBERG gegebenen Gestalt nach Überwindung der großen mathematischen Schwierigkeiten die richtige Berechnung sämtlicher Spektrallinien aller Elemente gestatten würde. Müßte dann nicht in der Bewertung der Theorie eine gewisse Ernüchterung eintreten, zu der man gegenwärtig in der Hitze des Gefechtes beim Ringen um die Wahrheit noch gar nicht gekommen ist? Denn nach Leistung einer geradezu gigantischen Rechenarbeit würde man in diesem Falle allerdings in der Enträtselung des Atomproblems um einen sehr wichtigen Schritt weitergekommen sein, es fragt sich aber, ob das Verhältnis von Arbeitsaufwand zum erzielten Gewinn an Erkenntnissen noch dem Prinzip der Denkökonomie entsprechen würde. Die physikalische „Erklärung“ einer Erscheinung soll ja ihre Zurückführung auf einfachere Gesetzmäßigkeiten bedeuten. Das NEWTONSche Gravitationsgesetz und die Grundgleichungen der Dynamik sind zweifellos einfacher als die rein empirische Behandlung der Bewegungen unseres Planetensystems. Von der Quantenmechanik läßt sich dies im Verhältnis zu den bisher aus ihr deduzierten Erscheinungen nicht mit gleicher Sicherheit behaupten. Außerdem vermag uns die Quantenmechanik keine neuen Aussagen über die elementaren Gesetze der Wechselwirkung zwischen Atomkernen und Elektronen zu liefern. Denn das COULOMBSche Kraftgesetz und das BOHR-RUTHERFORDSche Atommodell sind ja in der Quantenmechanik

<sup>1</sup> Die große Bedeutung der Anwendung der klassischen Mechanik auf die Astronomie liegt ja auch nicht darin, daß sie uns die Koordinaten jedes einzelnen Planeten vorzuberechnen gestattet, sondern in der prinzipiellen Erkenntnis, daß die Bewegung der Planeten dem Gravitations- und Trägheitsgesetze folgt. Nach Festigung dieser Erkenntnis sind die Bahnberechnungen vom physikalischen Standpunkt erst wieder bedeutungsvoll geworden, als die Unstimmigkeiten in der Perihelbewegung des Merkur gefunden wurden, die mit prinzipiellen Abweichungen von dem elementaren Gravitationsgesetz zusammenhängen.

nur unter der Tarnkappe des Matrizenformalismus verborgen. Im Wesen stecken sie noch immer hinter den ganzen Rechnungen, da ja die HAMILTONSche Funktion  $H(\mathbf{p}, \mathbf{q})$  nur auf Grund bestimmter Vorstellungen über dieses Modell aufgebaut werden kann. Dies geschah in allen bisher behandelten Fällen unter Benützung des BOHRschen Modelles und der Elementargesetze der klassischen Elektrostatik. So genial also auch das Gebäude der neuen Quantenmechanik sein mag und so große Fortschritte sie in überraschend kurzer Zeit mit sich gebracht hat, so vermag sie doch nicht ganz das Bedürfnis nach einer einheitlichen Theorie zu stillen, die ohne hypertrophen Rechenapparat die Atomvorgänge in eine Beziehung zu den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Elemente zu setzen vermag.

## V. Die Materiewellen DE BROGLIES.

17. Die Zuordnung einer Schwingungsfrequenz zum Elektron. Schon ein Jahr vor dem Erscheinen der ersten quantenmechanischen Arbeit HEISENBERGS war von einer ganz anderen Seite her, durch LOUIS DE BROGLIE (20), ein Angriff auf das Problem der Materie unternommen worden. Den Ausgangspunkt der BROGLIESchen Betrachtungen bildete eine gewisse Paradoxie, die auftritt, wenn man den Versuch macht, die Gesetze der Lichtquanten und der Bewegung elementarer Korpuskeln unter einen Hut zu bringen. Die Energie eines Lichtquants ist nach dem Grundpostulat der Quantentheorie  $h\nu$ ; die Energie eines ruhenden Materieteilchens ist nach der Relativitätstheorie gegeben durch  $\mu c^2$ , wobei  $\mu$  die Masse und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit bedeuten. Vielfache Erfahrung, wie vor allem der Lichtdruck, hatten gelehrt, daß der Strahlung Trägheit zukommt, und neuerdings hatte besonders der Compton-effekt ganz deutlich gezeigt, daß bei Zusammenstößen von Elektronen und Lichtquanten die mechanischen Stoßgesetze gelten, wobei jedem Lichtquant die Masse  $h\nu/c^2$  zuzuschreiben ist. Diese Tatsache legte den Gedanken nahe, auch umgekehrt den materiellen Elementarteilchen, wie Elektronen oder Protonen, eine Schwingungsfrequenz  $\nu$  zuzuordnen, derart, daß die Beziehung gilt

$$h\nu = \mu c^2. \quad (48)$$

Man könnte also beispielsweise zunächst daran denken, daß ein Elektron als eine Art winziger Oszillator aufzufassen sei, der mit der Frequenz

$$\nu = \mu c^2/h = 1,29 \cdot 10^{20} \text{ sec}^{-1}$$

schwingt. Es zeigt sich nun, daß diese Art der Verknüpfung von Lichtquanten und Elektronen im Widerspruch mit der Relativitätstheorie stünde. Der oben angegebene numerische Wert der Frequenz  $\nu$  ist so gewählt, daß die Relation (48) für ein Bezugssystem  $K$  erfüllt ist, in dem das Elektron ruht. Wir denken uns nun den Vorgang von einem Bezugssystem  $K'$  aus betrachtet, gegen das sich das Elektron mit der Ge-

schwindigkeit  $v$  geradlinig gleichförmig bewegt. Nach dem bekannten Satz der Relativitätstheorie, wonach der Gang von Uhren und von allen regelmäßig periodischen Vorgängen vom bewegten Bezugssystem aus betrachtet langsamer verläuft, würde in  $K'$  gelten

$$\nu' = \nu \sqrt{1 - v^2/c^2}. \quad (49)$$

Andererseits muß aber gemäß der Relativitätstheorie Masse und Energie des Teilchens vom bewegten System aus *größer* erscheinen:

$$\mu' = \frac{\mu}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}. \quad (50)$$

Man sieht also, daß die Beziehung (48) im bewegten Bezugssystem ihre Gültigkeit verlieren würde, was im Widerspruch zur Relativitätstheorie stünde. Diese einfache Überlegung würde zweifellos von vielen Forschern als Beweis dafür aufgefaßt worden sein, daß die Zuordnung eines Schwingungsvorganges zu einem materiellen Teilchen undurchführbar und sinnlos sei. DE BROGLIE hat sich aber durch dieses negative Ergebnis nicht abschrecken lassen, sondern bemühte sich um eine Behebung des scheinbaren Widerspruches, wobei sich höchst bemerkenswerte Zusammenhänge herausstellten. Es zeigte sich nämlich, daß die Gleichung (48) nur dann im bewegten Bezugssystem ihre Gültigkeit verliert, wenn man sich, wie dies oben geschehen ist, den Schwingungsvorgang im Elektron *streng lokalisiert* denkt. Es ist also nicht zulässig, sich das Elektron als einen Oszillator von subatomaren Dimensionen vorzustellen. Dagegen kann man zu einer Transformationsformel für die Frequenzen  $\nu$  gelangen, die mit der Gleichung (50) für die Massenveränderlichkeit übereinstimmt, wenn man das Bild des auf die Elektronendimensionen beschränkten Oszillators durch das eines *räumlich ausgedehnten* Schwingungsvorganges ersetzt. Wir wollen die folgenden Betrachtungen in zwei Schritten ausführen.

**18. Erster Schritt: die Phasenwellen.** Wir ordnen zunächst einem im Bezugssystem  $K$  ruhenden Materieteilchen von der Masse  $\mu$  einen räumlich unbegrenzten Schwingungsvorgang zu. Von  $K$  aus betrachtet sei die Phase der Schwingung nur von der Zeit und nicht vom Orte abhängig. Mit anderen Worten: alle Punkte unseres schwingenden Etwas seien zu gleicher Zeit immer in gleicher Phase (so wie etwa die Punkte eines starren Stabes, der periodisch auf und ab bewegt wird). Bezeichnen wir also die schwingende Größe, über deren physikalischen Charakter wir uns jeder Aussage enthalten, mit  $\psi$ , so läßt sich der Schwingungsvorgang darstellen durch den Ausdruck:

$$\psi(t) = A \sin 2\pi\nu t. \quad (51)$$

Wir postulieren nun, daß die Grundrelation (48) in allen gegenüber  $K$  gleichförmig geradlinig bewegten Systemen, also auch in einem mit der Geschwindigkeit  $v$  in der Richtung der negativen  $X$ -Achse bewegten



System  $K'$  gelten solle. Dann muß wegen (50) die von  $K'$  aus wahrgenommene Frequenz gegeben sein durch<sup>1</sup>

$$\nu' = \frac{\nu}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}. \quad (52)$$

Bezeichnen wir ferner die im Bezugssystem  $K'$  gemessene Zeit mit  $t'$ , so gilt wegen der Lorentztransformation der Zeit

$$t = \frac{1}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} \left( t' - \frac{v x'}{c^2} \right). \quad (53)$$

Aus (52) und (53) ergibt sich

$$\nu t = \nu' \left( t' - \frac{v x'}{c^2} \right), \quad (54)$$

also ist der Schwingungsvorgang, von  $K'$  aus betrachtet, gegeben durch

$$\psi(x', t') = A \sin 2\pi \nu' \left( t' - \frac{v x'}{c^2} \right). \quad (55)$$

Von  $K'$  aus betrachtet erfolgt also der Schwingungsvorgang nicht mehr in allen Punkten synchron, sondern stellt vielmehr eine *Welle* dar, die in der Richtung der positiven  $X$ -Achse läuft. Dies ist gleichzeitig auch die Richtung, in der sich unser materielles Partikel gegen den Beobachter bewegt, da wir ja oben vorausgesetzt hatten, daß sich  $K'$  gegen  $K$  und somit gegen das Partikel in der Richtung der negativen  $X$ -Achse bewege. Bezeichnet man die Phasengeschwindigkeit der Welle mit  $u$ , so muß sich eine solche Welle darstellen lassen durch den Ausdruck

$$A \sin 2\pi \nu' \left( t' - \frac{x'}{u} \right), \quad (56)$$

woraus sich durch Vergleich mit (55) ergibt

$$u = \frac{c^2}{v}. \quad (57)$$

DE BROGLIE hat für die den Massenpunkt repräsentierenden Wellen den Ausdruck „*Phasenwellen*“ (ondes de phase) geprägt, der gar nichts weiter besagt, da ja natürlich jeder Schwingungsvorgang wechselnde Phasen aufweist. Da aber der physikalische Charakter der Größe  $\psi$  noch vollkommen offen gelassen wird und auch für die folgenden Betrachtungen zunächst gar keine Rolle spielt, ist gerade das Nichtssagende des Ausdruckes Phasenwellen hier vollkommen am Platze. Der vielfach gebrauchte prägnantere Ausdruck „*Materiewellen*“ ist vielleicht geeignet, zu Mißverständnissen Anlaß zu geben, denn das, was hier schwingt, ist natürlich beileibe keine Materie!

Resultat des ersten Schrittes: Wir können einem Materieteilchen (Elektron) einen räumlich ausgedehnten Schwingungsvorgang von der

<sup>1</sup> Die Transformationsformel (52) steht scheinbar in Widerspruch mit (49). Hier ist aber zu beachten, daß die beiden Gleichungen sich auf verschiedene Vorgänge beziehen. In (49) handelt es sich um die Umlauffrequenzen einer individuellen, in einem Punkte lokalisierten Uhr; in (52) dagegen um die Frequenzen eines räumlich ausgebreiteten Vorganges, einer Welle.

Frequenz  $\nu$  zuordnen, derart, daß die Beziehung (48) in allen gegenüber den Teilchen gleichförmig geradlinig bewegten Bezugssystemen gilt. Einem mit der Geschwindigkeit  $v$  bewegten Teilchen entspricht dabei eine in der Bewegungsrichtung des Teilchens laufende Welle, deren Phasengeschwindigkeit gegeben ist durch  $u = c^2/v$ . Das Ziel der Zuordnung einer Frequenz zu einem Materieteilchen ist mit diesem ersten Schritt erreicht worden, dafür sind aber bei dieser Übertragung so ziemlich alle anderen Merkmale einer Korpuskel verloren gegangen; an Stelle der raum-zeitlichen Lokalisierung tritt der räumlich unbegrenzte Schwingungsvorgang. Eine Aussage, wie z. B.: der Massenpunkt befindet sich zu einer gegebenen Zeit an einem gegebenen Ort, verliert bei dem hier gegebenen Gleichnis ihren Sinn.

19. **Zweiter Schritt: die Wellengruppen.** Der eben erwähnte völlige Mangel einer Lokalisierung der Korpuskeln läßt sich reparieren, wenn

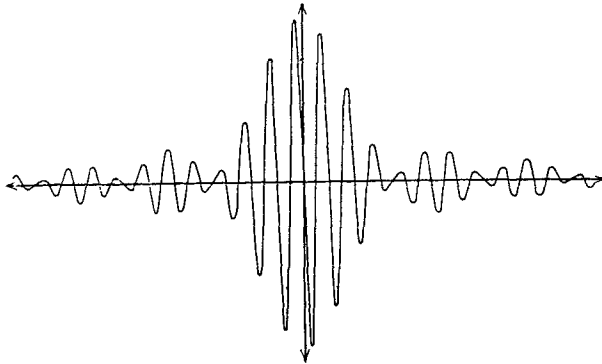


Abb. 2. Wellengruppe.

man einem Teilchen an Stelle einer monochromatischen Schwingung von der fixen Frequenz  $\nu$  ein schmales spektrales Intervall, etwas das Frequenzband zwischen  $\nu$  und  $\nu + \Delta\nu$ , zuordnet. Denkt man sich nämlich in (52) an Stelle von  $\nu$  mit Hilfe von (57) die Phasengeschwindigkeit  $u$  substituiert, so erhält man ein Dispersionsgesetz: zu jeder Frequenz gehört eine andere bestimmte Phasengeschwindigkeit. Läßt man nun an Stelle einer monochromatischen Welle ein Frequenzband von Schwingungen durch ein dispergierendes Medium laufen, so tritt nach bekannten Sätzen der klassischen Wellenkinematik die folgende Erscheinung ein: Die einander benachbarten Teilschwingungen des Frequenzbandes werden einander im allgemeinen durch Interferenz schwächen, nur an einer Stelle entsteht ein Bereich maximaler Amplituden, eine sogenannte *Wellengruppe*, in der der Großteil der Gesamtenergie des Frequenzbandes konzentriert ist (Abb. 2)<sup>1</sup>. Diese Wellengruppe bewegt sich mit einer Geschwindigkeit weiter, die von der Phasengeschwindigkeit  $u$  im

<sup>1</sup> Die Abb. 2 ist dem Artikel von FLAMM, F. (11) entnommen.

allgemeinen völlig verschieden ist. Man bezeichnet sie als die *Gruppengeschwindigkeit*  $g$ ; sie steht mit der Phasengeschwindigkeit in der folgenden Beziehung:

$$\frac{1}{g} = \frac{d(\nu/u)}{d\nu}. \quad (58)$$

Setzt man in dieser Beziehung die durch die Gleichungen (52) und (57) gegebene Abhängigkeit  $\nu(u)$  ein, so erhält man

$$g = v. \quad (59)$$

Die Geschwindigkeit  $v$ , mit der sich also das dem Schwingungsvorgang zugeordnete Materieteilchen bewegt, ist nichts anderes als die Gruppengeschwindigkeit der Wellengruppe. Wir könnten daher das bewegte Teilchen mit einer wandernden Wellengruppe identifizieren, die zu einem schmalen Spektralband von der mittleren Frequenz  $\nu = \mu c^2/h$  gehört. Die Wellenlänge der Phasenwellen ergibt sich zu

$$\lambda = \frac{u}{\nu} = \frac{c^2}{v} \frac{h}{\mu c^2} = \frac{h}{\mu v}. \quad (60)$$

Das gibt für Elektronen, die sich mit etwa einem Viertel der Lichtgeschwindigkeit bewegen, eine Wellenlänge von rund  $10^{-9}$  cm<sup>1</sup>. Der Zusammenhang zwischen der Wellenlänge und dem Impuls  $G$  des Teilchens ist gegeben durch

$$G = \mu v = \frac{h\nu}{c^2} v = \frac{h\nu}{u} = \frac{h}{\lambda}. \quad (61)$$

Bis zu diesem Punkt ist an den vorstehenden Betrachtungen nur der Umstand bemerkenswert, daß uns die Gleichung  $v = c^2/u$  zweimal entgegentritt, nämlich einerseits als jene Beziehung zwischen Partikelgeschwindigkeit und Phasengeschwindigkeit, die eine invariante Zuordnung einer Frequenz zum Materieteilchen ermöglicht, und andererseits als Ausdruck für die Gruppengeschwindigkeit der Wellengruppe. Die Anhaltspunkte für einen physikalischen Wahrheitsgehalt dieser Spekulationen ergeben sich dagegen erst nachträglich durch die im folgenden aufgezählten Tatsachen.

**20. Die optisch-mechanische Analogie.** Nach dem bekannten FERMATSchen Prinzip läuft ein Lichtstrahl zwischen zwei gegebenen Punkten seiner Bahn so, daß er für die tatsächlich durchlaufene Wegkurve kür-

<sup>1</sup> Diese Wellen sind natürlich nicht mit Röntgenstrahlen der gleichen Wellenlänge zu verwechseln, denn die Phasengeschwindigkeit der Materiewellen (Phasenwellen) ist ja größer als Lichtgeschwindigkeit. — Nebenbei erwähnt steht dieser Umstand nicht im Widerspruch mit dem Satz der Relativitätstheorie, wonach sich keine Wirkung mit Überlichtgeschwindigkeit fortpflanzen kann. Denn die Ausbreitung der Phase einer unendlich ausgedehnten Welle stellt ja keine Energieübertragung dar. Der Transport der Energie der Wellengruppe erfolgt ja mit der Gruppengeschwindigkeit  $v$ , die kleiner als  $c$  ist.

zere Zeit braucht als für jede Vergleichsbahn. Bezeichnet man also mit  $ds$  das Wegdifferential und mit  $u$  die Wellengeschwindigkeit, so gilt

$$\int_A^B \frac{ds}{u} = \text{Min.} \quad (62)$$

Die Bewegung eines materiellen Punktes erfolgt nach dem in Ziffer 3 angegebenen Prinzip der kleinsten Wirkung so, daß das Wegintegral seiner Geschwindigkeit ein Minimum wird:

$$\int_A^B \mu v ds = \text{Min.} \quad (11)$$

Unter Benützung der Relation (61) nimmt nun (11) die Gestalt von (62) an. Die Vorstellung der Phasenwellen ermöglicht es also, die Grundprinzipie für die Wellenfortpflanzung und für die Bewegung materieller Teilchen aufeinander zurückzuführen.

**21. Die Interpretation der BOHRschen Quantenbedingungen.** Die Vorstellung der Phasenwellen ermöglicht ferner eine überzeugend anschauliche Deutung der BOHRschen Quantenbedingungen für die Kreisbahnen des Wasserstoffatoms. Die allgemeinen Quantenbedingungen (29a) liefern durch Spezialisierung für den Fall der Kreisbahnen

$$\oint p_\varphi d\varphi = 2\pi r \mu v = nh. \quad (63)$$

Hier bedeutet  $r$  den Bahnradius. Unter Benützung der Beziehung (61) für die Wellenlänge der Phasenwellen geht (63) über in

$$2\pi r = n\lambda. \quad (64)$$

Die von den Quantenbedingungen erlaubten Kreisbahnen sind also dadurch ausgezeichnet, daß ihr Umfang ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge der den umlaufenden Elektronen zugeordneten Phasenwellen ist.

**22. Das Auftreten von Interferenzen bei Elektronenstrahlen.** Ganz unabhängig von den rein theoretischen Erwägungen DE BROGLIES haben gewisse Experimentaluntersuchungen der letzten Zeit den Verdacht aufkommen lassen, daß auch Kathodenstrahlen, die bisher als reine Korpuskularstrahlen betrachtet worden waren, unter Umständen den Charakter einer Wellenstrahlung annehmen. Hier sind in erster Linie die wichtigen Versuche von DAVISSON und GERMER (21) zu nennen. Diese Forscher ließen einen schmalen Strahl von Elektronen auf einen Nickelkristall fallen und maßen die Intensität der nach verschiedenen Richtungen reflektierten Strahlen in ihrer Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der Elektronen. Es treten gewisse Maxima auf, die sich ähnlich wie bei den LAUE-BRAGGSchen Röntgeninterferenzen an Kristallen als Beugungerscheinung einer Wellenstrahlung an dem Raumgitter des Kristalls interpretieren lassen. Aus den Reflexionswinkeln und aus der Gitterkonstante

läßt sich dabei in bekannter Weise die Wellenlänge der Strahlung berechnen, wobei sich herausstellte, daß die scheinbare Wellenlänge der Elektronenstrahlung ihrer Geschwindigkeit verkehrt proportional ist, so wie es die Formel (60) der Theorie von DE BROGLIE verlangt.

Älteren Datums als die Elektronenreflexionen an Kristallen ist die von RAMSAUER (36) gemachte Entdeckung<sup>1</sup>, wonach der Widerstand, den Edelgasatome dem Durchtritt von langsamen Kathodenstrahlen entgegensetzen, mit abnehmender Geschwindigkeit der Elektronen sehr klein wird und für bestimmte Geschwindigkeiten ein deutliches Minimum erreicht. Auch diese Erscheinung läßt sich als eine Beugungserscheinung der Phasenwellen der Elektronen an den Atomen des Edelgases deuten.

Es sei schließlich noch erwähnt, daß die Vorstellung der Materiewellen von EINSTEIN (23) für die Statistik des idealen Gases nutzbar gemacht worden ist; die Erörterung dieser sehr interessanten Gedankengänge würde uns aber vom Thema zu weit abführen.

**23. Die Vorstellung der Phasenwellen als Wegweiser für die Wellenmechanik.** Die in Ziffer 21 angeführte Deutung der Quantenbedingungen als Ganzzahligkeitsrelation der Phasenwellen war geeignet, die Hoffnung zu erwecken, daß man mit Hilfe der Wellenvorstellung zu einem Verständnis der Quantenerscheinungen auf einem ungezwungeneren Wege als bisher gelangen könnte. Das durch die Quantenbedingungen (29) in die Atomphysik getragene diskontinuierliche Element reimt sich schlecht mit den übrigen Vorstellungen, nach denen das Atom als eine Art Planetensystem zu betrachten ist. Die Auszeichnung einer diskreten Folge von Bahnen, die Strahlungslosigkeit der Elektronenumläufe, all dies sind Züge, die dem sonst klassisch gezeichneten Bilde des Atoms etwas gewaltsam aufgeprägt worden waren. Dagegen ist das Auftreten diskreter Frequenzwerte bei Schwingungsproblemen elastischer Kontinua auch im Rahmen der klassischen Physik etwas durchaus Geläufiges und Natürliches. Bei der schwingenden Saite, bei der schwingenden Membran usw. gehören zu jedem System von Knotenpunkten bzw. Knotenlinien ganz bestimmte Schwingungsfrequenzen, die sich ohne weitere zusätzliche Bedingungen aus der Natur des Problems von selbst ergeben. Man weiß, daß die Differentialgleichungen elastischer Schwingungen solcher Systeme nur dann für das betreffende Problem brauchbare Lösungen liefern, wenn gewisse in ihnen auftretende Parameter (die mit der Schwingungsfrequenz zusammenhängen) bestimmte diskrete Werte, die sogenannten *Eigenwerte*, annehmen. Es lag nahe, zu versuchen, diese von der Elastizitätstheorie her geläufigen Gedankengänge auf die BROGLIESchen Phasenwellen zu übertragen und die quantisierten Größen der Atome und ihrer Strahlung als Eigenwerte von Schwingungsproblemen zu deuten. Dieser Versuch ist von SCHRÖDINGER mit großem Erfolge ausgeführt

<sup>1</sup> Vgl. den zusammenfassenden Bericht von MINKOWSKI und SPONER in den „Ergebnissen der exakten Naturwissenschaften“ 3, 1924.

worden, wobei allerdings eine der schönsten Hoffnungen, die man an die BROGLIESche Theorie knüpfen konnte, nicht in Erfüllung gegangen ist, indem sich der Begriff der Phasenwellen in mehrdimensionale Räume verflüchtigte.

Zusammenfassend sei festgestellt, daß die BROGLIESche Theorie den Begriff des Massenpunktes in den eines fiktiven Wellenfeldes aufzulösen sucht; die Bewegung eines Massenpunktes erfolgt — ganz im Sinne der VAHINGERSchen „Als ob“-Philosophie — analog jener einer Gruppe von Wellen, die dem FERMATSchen Prinzip gehorchen. Die Phasenwellen DE BROGLIES haben zum Unterschied von den elektromagnetischen Wellen keine unmittelbare physikalische Realität. Bei den elektromagnetischen Wellen ist ein reales Subjekt des Schwingungsvorganges vorhanden: dasjenige, was die Schwingungen ausführt, sind die Komponenten der elektrischen und der magnetischen Feldstärke, also Größen, die im Prinzip einer direkten physikalischen Messung zugänglich sind. Das schwingende Etwas der BROGLIESchen Theorie ist dagegen eine skalare Hilfsgröße, der „Feldskalar“  $\psi$ , der erst durch eine längere Kette von Abstraktionen mit den physikalisch beobachtbaren Größen verknüpft ist. (Nachträglich ist ihm dann von SCHRÖDINGER versuchsweise eine direkte physikalische Deutung verliehen worden, vgl. hierzu Ziffer 28 und 30.)

## VI. Die Wellenmechanik SCHRÖDINGERS.

24. Die Wellengleichung für das Einelektronenproblem. Die BROGLIESchen Wellenvorstellungen lieferten, wie in Ziffer 21 gezeigt wurde, eine Interpretation für den einfachsten Fall von Quantenbahnen. Sie vermochten aber darüber hinaus keine Rechenschaft von den feineren Einzelheiten irgendwelcher Spektren zu geben. Die Sachlage war ungefähr mit jener zu vergleichen, die im Gebiete der klassischen Optik zu der Zeit eingetreten war, als sich die Erkenntnis von der Wellennatur des Lichtes Bahn gebrochen hatte. Man konnte die einfachsten Fälle von Interferenz und Beugung aus der Tatsache allein erklären, daß das Licht ein Wellenvorgang ist, ohne auf dessen Gesetze näher einzugehen. Zur Behandlung irgendwelcher verwickelterer Probleme erweist sich dagegen die Kenntnis der partiellen Differentialgleichungen erforderlich, nach denen sich der Schwingungsvorgang abspielt.

Im Falle der BROGLIESchen Materiewellen ist es nun SCHRÖDINGER gelungen, eine solche Gleichung aufzustellen, die sich sogleich als ein außerordentlich wirksames Instrument zur Behandlung von Quantenproblemen erwiesen hat. Wir wollen sie zunächst für das Einelektronenproblem, also für jenes Wellenfeld kennenlernen, das in der Wellenmechanik an Stelle des Bildes eines einzelnen in einem Kraftfeld bewegten Massenpunktes (Elektrons) zu setzen ist. Die Ableitung dieser Gleichung sei andeutungsweise nach den von SCHRÖDINGER in seiner zweiten Mit-

teilung benützten Gedankengängen wiedergegeben. Die Zuordnung einer Frequenz  $\nu$  und einer Phasengeschwindigkeit  $u$  zu einem mit der Geschwindigkeit  $v$  bewegten Massenpunkt wird bei SCHRÖDINGER ohne Benützung der Relativitätstheorie auf Grund des Quantenpostulats (28) und der klassischen Dynamik allein vorgenommen. An Stelle der Beziehungen (48) und (57) der BROGLIESchen Theorie gelten daher nach SCHRÖDINGER die folgenden Zuordnungsrelationen:

$$h\nu = E, \quad (65)$$

$$uv = E/\mu. \quad (66)$$

Hier bedeutet  $E$  wie immer die Gesamtenergie (Summe aus kinetischer und potentieller Energie) des Massenpunktes. Wenn wir  $E = \mu c^2$  setzen, so gelangen wir natürlich wieder zu den Gleichungen (48) bzw. (57) zurück. Division von (65) durch (66) führt ebenfalls, so wie in der BROGLIESchen Theorie auf die Beziehung zwischen der Wellenlänge der Phasenwelle und dem Impuls des Massenpunktes:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\mu v}{h}. \quad (61)$$

Die in der makroskopischen Physik auftretenden Schwingungsvorgänge mechanischer und elektromagnetischer Natur gehorchen nun im allgemeinen einer partiellen Differentialgleichung von der Gestalt

$$\Delta\psi - K\ddot{\psi} = 0. \quad (67)$$

Die physikalische Bedeutung der Größe  $K$  ist dabei das reziproke Quadrat der Phasengeschwindigkeit der Wellen. Diese ist für elektromagnetische und für elastische Wellen in isotropen Körpern eine Materialkonstante. Die Phasengeschwindigkeit des hier betrachteten fiktiven Wellenfeldes ist dagegen keineswegs eine Konstante, sie hängt vielmehr gemäß (66) vom jeweiligen Wert der Materiegeschwindigkeit  $v$  ab, ist also eine Ortsfunktion.

Wir denken uns in (67) die nicht mehr konstante Größe  $K$  durch  $1/u^2$  ersetzt und gehen in die Gleichung mit dem üblichen Ansatz ein, wonach  $\psi$  als das Produkt aus einer Koordinatenfunktion und einer  $e$ -Potenz der Zeit dargestellt wird:

$$\psi = f(xyz)e^{2\pi i\nu t}. \quad (68)$$

Das gibt:

$$\ddot{\psi} = -4\pi^2\nu^2\psi,$$

daher

$$\Delta\psi + \frac{4\pi^2\nu^2}{u^2}\psi = 0. \quad (69)$$

Die in (69) auftretende Größe  $\nu/u$  ist nun nichts anderes als die reziproke Wellenlänge, für die oben die Beziehung (61) hergeleitet worden ist. Es gilt also unter Zugrundelegung des klassischen Ausdruckes für die kinetische Energie  $T$

$$\left(\frac{\nu}{u}\right)^2 = \left(\frac{1}{\lambda}\right)^2 = \left(\frac{\mu v}{h}\right)^2 = \frac{2\mu}{h^2} \cdot T = \frac{2\mu}{h^2} (E - V). \quad (70)$$

Setzen wir das in (69) ein, so erhalten wir die SCHRÖDINGERSCHE *Wellengleichung*

$$\mathcal{A}\psi + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} (E - V)\psi = 0. \quad (71)$$

Das Bild eines in einem Kraftfeld bewegten Elektrons wird also durch das eines unendlich ausgedehnten Wellenfeldes ersetzt, das der Gleichung (71) genügt. Der Koeffizient von  $\psi$  in dieser Gleichung ist wegen des Termes  $-V$  in der Klammer örtlich variabel, außerdem nimmt er verschiedene Werte an, je nach der Gesamtenergie  $E$ , die wir der Bewegung des Elektrons erteilt denken.

**25. Der Begriff der Eigenwerte.** Die der Gleichung (67) entsprechende eindimensionale Gleichung

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - K \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = 0 \quad (72)$$

stellt bekanntlich die Gleichung der schwingenden Saite dar; sie liefert das einfachste Beispiel für das Auftreten von Eigenwerten bei derartigen Problemen. Mit dem Ansatz

$$\psi(x, t) = f(x)g(t)$$

geht sie über in

$$gf'' - Kfg'' = 0 \quad \text{oder} \quad \frac{f''(x)}{f(x)} = K \frac{g''(t)}{g(t)},$$

welche Gleichung dann identisch in  $x$  und  $t$  erfüllt ist, wenn beide Seiten einen von  $x$  und  $t$  unabhängigen, also konstanten Wert annehmen, den wir mit  $\lambda$  bezeichnen wollen<sup>1</sup>. Dies liefert für  $f(x)$  die Gleichung

$$f''(x) + \lambda f(x) = 0. \quad (73)$$

Wenn die Saite die Länge  $l$  hat und an beiden Enden fix eingespannt ist, treten die folgenden Randbedingungen hinzu:

$$f(0) = 0 \quad \text{und} \quad f(l) = 0. \quad (74)$$

Eine die erste Randbedingung erfüllende Lösung der Gleichung (73) ist gegeben durch

$$f(x) = A \sin \sqrt{\lambda} x. \quad (75)$$

Zur Erfüllung der zweiten Randbedingung (74) ist noch erforderlich, daß

$$\sqrt{\lambda} = n \frac{\pi}{l}; \quad n = 1, 2, 3 \dots \quad (76)$$

ist. Es läßt sich leicht zeigen, daß die Gleichung (73) *nur* für die durch (76) gegebenen Werte von  $\lambda$  Lösungen besitzt, die beide Randbedingungen erfüllen und nicht identisch verschwinden. Man bezeichnet die durch (76) gegebenen Werte des Parameters  $\lambda$  als die *Eigenwerte* des durch die

<sup>1</sup> Der Parameter  $\lambda$  hat mit der in (60) und (61) auftretenden Wellenlänge  $\lambda$  nichts zu tun.



Differentialgleichung (73) und die Randbedingungen (74) dargestellten Problemes. Die Lösungen (75) heißen die zugehörigen *Eigenfunktionen*.

Der Angelpunkt der SCHRÖDINGERSchen Theorie ist nun der folgende höchst bemerkenswerte Umstand: Die Wellengleichung (71) hat nur dann Lösungen, die für alle Werte der Koordinaten eindeutig, stetig und endlich sind<sup>1</sup>, wenn der in ihr auftretende Parameter  $E$  entweder beliebige positive Werte oder eine diskrete Folge negativer Werte annimmt. Negative Energiewerte entsprechen nun gerade den im Endlichen liegenden Bahnen des Elektrons; es zeigt sich, daß die diskreten Eigenwerte von  $E$  gerade mit den Energiewerten der BOHRschen Quantenbahnen übereinstimmen.

**26. Anwendung auf das Wasserstoffatom.** Wenn das auf das Elektron wirkende Kraftfeld das COULOMBSche Feld eines Kernes mit der Ladung  $+e$  ist, gilt

$$V = -e^2/r \quad (77)$$

und die Gleichung (71) geht über in

$$\Delta \psi + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} (E + e^2/r) \psi = 0. \quad (78)$$

Die additive Konstante der potentiellen Energie ist dabei so gewählt, daß  $V = 0$  für  $r = \infty$  wird. Für die mechanische Seite des Problems bedeutet dies, daß den durchweg im Endlichen verlaufenden Keplerellipsen negative Energiewerte zukommen; der Wert  $E = 0$  entspricht parabolischen Bahnen, positive Energiewerte entsprechen hyperbolische Bahnen.

Zur Integration der Gleichung (78) transformiert man sie, dem Charakter des Problems entsprechend, auf Polarkoordinaten und macht für  $\psi$  den Ansatz

$$\psi = f(r, \vartheta, \varphi) e^{2\pi i \nu t} = \chi(r) g(\vartheta, \varphi) e^{2\pi i \nu t}. \quad (79)$$

Geradeso wie bei dem oben angeführten Beispiel der schwingenden Saite läßt sich nun die Gleichung (78) in eine für  $g(\vartheta, \varphi)$  und in eine für  $\chi(r)$  spalten. Als Lösungen der Gleichung für  $g(\vartheta, \varphi)$  ergibt sich eine diskrete Reihe von Funktionen, die als Kugelflächenfunktionen bezeichnet werden. Bezeichnen wir die Nullstellen einer dieser Funktionen mit  $\vartheta_1, \vartheta_2, \dots$  bzw.  $\varphi_1, \varphi_2, \dots$ , so stellen die Gleichungen

$$\vartheta = \vartheta_1, \vartheta = \vartheta_2, \dots \text{ bzw. } \varphi = \varphi_1, \varphi = \varphi_2, \dots$$

Kegeln bzw. Meridianebenen dar, auf denen  $g(\vartheta, \varphi)$  und damit auch  $\psi$  ständig gleich Null ist. Sie sind die Knotenebenen der durch die betreffende Lösung dargestellten Schwingung. Bezeichnet man die zu einer bestimmten Lösung  $g(\vartheta, \varphi)$  gehörige Zahl der Knotenflächen mit

<sup>1</sup> Diese Forderung wird als „natürliche Randbedingung“ des Problems bezeichnet.

$l+1$ , ( $l=0, 1, 2, \dots$ ), so muß die zugehörige Funktion  $\chi(r)$  die Gleichung erfüllen:

$$\frac{d^2\chi}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d\chi}{dr} + \left[ \frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left( E + \frac{e^2}{r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \chi = 0. \quad (80)$$

Die als Lösung der Wellengleichung auftretenden Kugelflächenfunktionen bilden für sich schon eine durch die ganzzahlige Laufzahl  $l$  gegebene diskrete Folge von Funktionen. Aber erst aus der Gleichung (80), zusammen mit der Forderung der Eindeutigkeit und Endlichkeit von  $\chi(r)$  ergibt es sich, daß  $E$ , wenn es negativ sein soll, nur bestimmte diskrete Werte (die Eigenwerte des Problems) annehmen darf. Für diese Eigenwerte findet man nun<sup>1</sup>

$$E_n = -\frac{2\pi^2\mu e^4}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2}; \quad n = l+1, l+2, l+3 \dots \quad (81)$$

Dieser Ausdruck stimmt nun vollständig mit jenem überein, der sich aus den BOHRschen Quantenbedingungen für den Fall des Wasserstoffatoms ergeben hatte (Gleichung (31), Ziffer 9). Der Unterschied gegenüber der ursprünglichen Quantentheorie liegt nur darin, daß die Einführung von Quantenbedingungen gar nicht erforderlich ist. Die diskreten Energiewerte  $E_n$  ergeben sich vielmehr aus dem vorliegenden Schwingungsproblem ebenso natürlich von selbst, wie etwa bei der schwingenden Saite das System der harmonischen Obertöne. Dieser Umstand muß als ein entscheidender Fortschritt betrachtet werden.

**27. Die Interpretation des Strahlungsvorganges durch die Wellenmechanik.** Wenn man sich unter Beibehaltung der BOHRschen Frequenzbedingung auf die Berechnung der Linienfrequenzen allein beschränkt, ist mit dem Aufsuchen der Eigenwerte die Aufgabe schon erledigt; die Frequenzen lassen sich dann mit Hilfe von (28) berechnen. Darüber hinaus gestattet nun die Wellenmechanik geradeso wie die HEISENBERGSche Quantenmechanik eine Berechnung der Intensitätskomponenten. Hiervon wird später die Rede sein; vorher wollen wir uns mit der anschaulichen Deutung des Strahlungsvorganges durch die SCHRÖDINGERSche Theorie beschäftigen.

Die Frequenzbedingung (28) ist zweifellos als eines der bestgesicherten Fundamente der Quantentheorie zu betrachten; den sie begleitenden Vorstellungen von Quantensprüngen zwischen den einzelnen stationären Bahnen haften aber gewisse Härten an, die in der Wellenmechanik wesentlich gemildert werden. Das Bild des Wasserstoffatoms wird von der SCHRÖDINGERSchen Theorie im Gegensatz zu jener HEISENBERGS mit allen Details gezeichnet; es sieht natürlich ganz anders aus als das BOHR-RUTHERFORDSche Planetenmodell. Der Atomkern ist der Mittelpunkt eines Feldes stehender Wellen, das je nach dem „Anregungszustand“ des Atoms verschieden viel Knotenflächen besitzt. Wie schon oben erwähnt,

<sup>1</sup> SCHRÖDINGER (37).

existieren meridionale Knotenebenen  $\varphi = \text{const.}$  und Knotenkegeln  $\mathcal{J} = \text{const.}$  Zu diesen kommen dann noch die zu den Nullstellen der Lösungen von (80) gehörigen Knotenkugeln  $r = \text{const.}$  Die Zahl und Lage der Knotenflächen ist abhängig von den beiden Quantenzahlen  $l$  und  $n$ . Die geometrische Gestalt des Systemes stehender Wellen ist im übrigen für das folgende ganz irrelevant, die Erwähnung der Knotenflächen dient bloß der Anlehnung an die bekannten Bilder stehender Schwingungen in Membranen u. dgl., wo ebenfalls Ganzzahligkeitsrelationen und Eigenwerte auftreten. Eine direkte physikalische Bedeutung besitzt dagegen die zeitliche Abhängigkeit der  $\psi$ -Wellen. Gemäß (65) und (68) ist eine zum Eigenwert  $E_n$  gehörige Partialschwingung gegeben durch

$$\psi = f_n(r, \mathcal{J}, \varphi) e^{\frac{2\pi i E_n}{h} t}. \quad (82)$$

Falls nun das Atom zu zwei Partialschwingungen mit den Energiewerten  $E_n$  und  $E_m$  gleichzeitig angeregt ist, so wird der Akkord der beiden Schwingungen zum Auftreten von Schwebungen oder Differenztönen Anlaß geben, deren Frequenz in Übereinstimmung mit (28) gegeben ist durch

$$\nu(nm) = \frac{1}{h} (E_m - E_n).$$

Die Wellenmechanik liefert daher eine Art Interpretation der BOHRschen Frequenzbedingung. Die Vorstellung des Quantensprunges des Elektrons von einer stationären Bahn zur anderen wird ersetzt durch jene, daß eine Teilschwingung von der Energie  $E_m$  allmählich in eine von der Energie  $E_n$  übergeht, wobei während des Abklingens der einen und des Aufschaukelns der anderen Teilschwingung die Energiedifferenz in Form einer elektromagnetischen Welle ausgestrahlt wird, deren Frequenz mit der *Schwebungsfrequenz* der beiden  $\psi$ -Wellen übereinstimmt<sup>1</sup>.

**28. Die physikalische Bedeutung des Feldskalars  $\psi$ . Berechnung der Linienintensitäten.** Bei der am Schlusse der vorigen Ziffer angedeuteten Interpretation des Strahlungsvorganges muß sich naturgemäß die Frage aufdrängen, warum gerade nur die Schwebungsfrequenzen und nicht jene der primären  $\psi$ -Wellen selbst als elektromagnetische Wellen beobachtet werden. Eine ganz plausible Beantwortung dieser Frage konnte nun von SCHRÖDINGER dadurch gegeben werden, daß er den  $\psi$ -Wellen, über deren physikalischen Charakter bisher noch überhaupt keine Annahme gemacht worden war, eine ganz bestimmte physikalische Bedeu-

<sup>1</sup> Die hier angedeuteten Vorstellungen vom Mechanismus der Strahlungsemission sind von mehreren Theoretikern wegen der in Ziffer 30 erörterten Schwierigkeiten beim Mehrelektronenproblem abgelehnt worden. Vgl. hierzu BORN (17), der im Grunde an den Vorstellungen der BOHRschen stationären Zustände festhält und den Feldskalar  $\psi$  (im Gegensatz zu der in der nächsten Ziffer besprochenen SCHRÖDINGERSchen Interpretation) in einen Zusammenhang mit der Wahrscheinlichkeit dafür bringt, daß das Atom sich in einem bestimmten stationären Zustand befindet.

tung beilegte: Sie sollen Schwingungen der kontinuierlich über das ganze Wellenfeld verteilten elektrischen Ladung des Elektrons sein. Dabei soll jedoch die Ladungsdichte  $\rho$  des Feldes nicht durch die gemäß (82) komplexe Größe  $\psi$  selbst, sondern durch das Quadrat ihres Absolutbetrages gegeben sein. Bezeichnet man also die zu  $\psi$  konjugiert komplexe Größe<sup>1</sup> mit  $\bar{\psi}$ , so gilt nach SCHRÖDINGER.

$$\rho = \psi \bar{\psi}. \quad (83)$$

Als Folge dieser Annahme ergibt sich nämlich, daß eine einzelne Partialschwingung von  $\psi$  noch kein variables elektrisches Moment des Atoms erzeugt, daß hingegen bei gleichzeitigem Auftreten mehrerer Partialschwingungen ein Oszillieren elektrischer Ladungen mit der Frequenz des Schwebungstones eintritt. Es seien etwa die beiden zu den Eigenwerten  $E_n$  und  $E_m$  gehörigen Partialschwingungen angeregt. Wir führen der Kürze halber wieder die Kreisfrequenzen ein

$$\frac{2\pi E_n}{h} = \omega_n, \quad \frac{2\pi E_m}{h} = \omega_m.$$

Dann ist

$$\begin{aligned} \rho &= \psi \bar{\psi} = (f_n e^{i\omega_n t} + f_m e^{i\omega_m t}) (\bar{f}_n e^{-i\omega_n t} + \bar{f}_m e^{-i\omega_m t}) \\ &= f_n \bar{f}_n + f_m \bar{f}_m + f_m \bar{f}_n e^{i(\omega_m - \omega_n)t} + f_n \bar{f}_m e^{i(\omega_n - \omega_m)t}. \end{aligned} \quad (84)$$

Das zeitlich veränderliche Glied von  $\psi \bar{\psi}$  stellt also eine Schwingung dar, deren Frequenz gegeben ist durch

$$\nu(nm) = \frac{1}{2\pi} (\omega_m - \omega_n) = \frac{1}{h} (E_m - E_n). \quad (85)$$

Eine derartige Schwingung elektrischer Ladungen muß natürlich nach den Gesetzen der klassischen Elektrodynamik ein elektromagnetisches Wechselfeld der gleichen Frequenz erregen.

Die durch Gleichung (83) gegebene Vorstellung vom physikalischen Charakter der Größe  $\psi$  dient nun nicht bloß dem Verständnis der BOHR'schen Frequenzbedingung, sondern ermöglicht darüber hinaus noch eine Berechnung der Linienintensitäten. Wie in Ziffer 4 auseinandergesetzt, sind die Intensitätskomponenten des Strahlungsfeldes proportional dem Quadrat der zweiten zeitlichen Ableitungen der betreffenden Komponenten des elektrischen Momentes der felderregenden Ladungen. Das Wort „Komponente“ ist dabei in dem in Ziffer 4 erörterten doppelten Sinne zu verstehen, nur hat man es hier insofern nicht mit „echten“ Fourierkomponenten zu tun, als es sich nicht um harmonische Oberschwingungen  $n\nu$  einer Grundfrequenz  $\nu$  handelt, sondern um die einzelnen Emissionsfrequenzen  $\nu(nm)$ . Die zur Berechnung der Intensitäten herangezogenen HERTZ'schen Formeln (21), (22) bzw. (27) beziehen sich

<sup>1</sup> Das Quadrat des Absolutbetrages einer komplexen Größe ist gegeben durch ihr Produkt mit der zugehörigen konjugiert komplexen Zahl:

$$(a + ib)(a - ib) = a^2 + b^2.$$

ihrer Form nach zunächst auf eine schwingende Punktladung, während wir es hier mit Schwingungen kontinuierlich ausgebreiteter Ladungen zu tun haben. Das  $\psi$ -Feld des Atoms erstreckt sich streng genommen über den ganzen Raum. Jener Teil jedoch, innerhalb dessen die Ladungsdichte *praktisch* von Null verschieden ist, beschränkt sich auf stomare Dimensionen. Für die Berechnung des Strahlungsfeldes in makroskopischen Abständen vom Atommittelpunkt kann man sich daher ohne weiteres auf die HERTZschen Formeln stützen, wobei man nur darauf zu achten hat, daß das elektrische Moment im vorliegenden Falle nicht einfach das Produkt aus Ladung mal Elongation einer schwingenden Koruskel ist, sondern durch Integration über das ganze  $\psi$ -Feld zu berechnen ist. Die  $x$ -Komponente des elektrischen Momentes des Atoms ist daher gegeben durch

$$p_x = \int q x d\tau = \int x \psi \bar{\psi} d\tau, \quad (86)$$

wobei  $d\tau$  das dreidimensionale Volumelement bedeutet und die Integration über den ganzen Raum zu erstrecken ist;  $x$  bedeutet die gewöhnliche kartesische Koordinate. Für die Wellenstrahlung kommt es nun gemäß (21) und (22) nur auf den zeitlich veränderlichen Anteil des elektrischen Momentes an, dieser tritt aber, wie oben auseinandergesetzt, nur beim Zusammenklingen mehrerer Partialschwingungen auf, und zwar in Form von Schwebungen. Die zum Differenzton  $\nu(nm)$  gehörige Partialschwingung des elektrischen Moments ist gemäß (84) gegeben durch

$$p_x(nm) = \int x \psi_n \bar{\psi}_m d\tau. \quad (87)$$

Aus (84) folgt ferner, daß man die zweite zeitliche Ableitung des Momentes durch Multiplikation mit  $(2\pi\nu(nm))^2$  erhält; erhebt man dann das Produkt neuerlich zum Quadrat, so ergibt sich gemäß (27) die betreffende Intensitätskomponente der Linie mit der Frequenz  $\nu(nm)$ .

Die SCHRÖDINGERSche Theorie liefert daher ebenso wie jene HEISENBERGS eindeutige Vorschriften zur Berechnung der Intensitätskomponenten der Spektrallinien. Die Anwendung auf den Starkeffekt (der sich nach einer von SCHRÖDINGER (40) in seiner dritten Mitteilung gegebenen Störungsmethode behandeln läßt) führte zu Ergebnissen, die mit den Beobachtungen in besserer Übereinstimmung stehen als die von KRAMERS (31) auf Grund des Korrespondenzprinzips gewonnenen Abschätzungen.

**29. Verallgemeinerung der Wellengleichung. Zusammenhang mit der HEISENBERGSchen Theorie.** Die Wellengleichung (71) des Eielektronenproblems läßt sich durch Multiplikation mit  $-\hbar^2/8\pi^2\mu$  in die Form bringen:

$$\frac{1}{2\mu} \left( \frac{\hbar}{2\pi i} \right)^2 \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + V\psi - E\psi = 0 \quad (88)$$

oder in leicht verständlicher Schreibweise

$$\left\{ \frac{1}{2\mu} \left( \frac{h}{2\pi i} \right)^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V \right\} \psi - E \psi = 0. \quad (89)$$

Der Ausdruck in der geschlungenen Klammer ist nun der in Gleichung (5) angegebenen HAMILTONSchen Funktion  $H(p, q)$  für einen einzelnen Massenpunkt analog gebaut. Man hat dort nur an Stelle von  $p_x, p_y, p_z$  die Operationssymbole

$$\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x}, \text{ bzw. } \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial y}, \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial z}$$

zu setzen, um den Klammerausdruck der linken Seite von (89) zu erhalten. Die Funktion  $H(p, q)$  geht dadurch in einen *Operator* über, dessen Produkt mit irgendeiner Größe einfach die Ausführung der betreffenden Operation bedeutet. Wenn der Operator, wie in obigem Fall, außer Operationssymbolen noch wirkliche Zahlen (hier z. B. die Größe  $V$ ) als Summanden enthält, so sind diese bei Ausführung der Operation ganz gewöhnlich zu multiplizieren. Sei etwa  $a$  eine reine Zahl, so ist  $\frac{\partial}{\partial x} + a$  ein Operator, dessen Ausführung an einer Funktion  $f$  ergibt

$$\left( \frac{\partial}{\partial x} + a \right) f = \frac{\partial f}{\partial x} + a f.$$

Das Quadrat des Operators  $\frac{\partial}{\partial x}$  bedeutet natürlich die zweimalige Ausführung der Differentiation. Mit Hilfe dieser Symbolik lassen sich nun die Vorschriften zur Aufstellung der Wellengleichung (71) in folgende Form bringen: Man bildet den der HAMILTONSchen Funktion  $H(p, q)$  entsprechenden Operator durch Ausführung der Vertauschung

$$p_k \rightarrow \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q_k}. \quad (90)$$

Das symbolische Produkt des so entstehenden Operators mit der Wellenfunktion  $\psi$  muß gleich sein dem gewöhnlichen Produkt  $E\psi$ . In einer Formel ausgedrückt:

$$\left\{ H \left( \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q}, q \right) - E \right\} \psi = 0. \quad (91)$$

(Hier ist noch zu bemerken, daß vor Ausführung der Vertauschung (90) der Ausdruck in der geschlungenen Klammer von (91) verschwinden würde. Denn  $H$  bedeutet ja die Energiefunktion und  $E$  den numerischen Wert der Energie. Da es sich um konservative Systeme handelt, gilt dauernd  $H(p, q) = E$ . Es sei ferner noch darauf hingewiesen, daß eine allfällige Transformation auf andere als kartesische Koordinaten, z. B. auf Polarkoordinaten, erst nach Ausführung der Vertauschung (90) vorgenommen werden darf.)

Die durch (91) gegebene Gestalt der Wellengleichung ist nun nicht mehr an das Einelektronenproblem gebunden, und es liegt daher der Gedanke nahe, die Gleichung (91) überhaupt als die allgemeine Wellenglei-

chung zu betrachten. Diese Annahme ist nun von SCHRÖDINGER auch tatsächlich gemacht worden, wobei sich höchst bemerkenswerte Zusammenhänge mit der HEISENBERGSchen Theorie herausstellten. Die im folgenden angegebenen Sätze gelten unabhängig von der Gestalt der Funktion  $H(p, q)$ , also für jedes beliebige Atomproblem:

a) Die ziemlich unvermittelt eingeführte Vertauschungsrelation (46) der HEISENBERGSchen Theorie geht nach Ersetzung der Impulse durch die partiellen Differentialquotienten gemäß (90) in eine ganz selbstverständliche Operationsregel über. Es sei nämlich  $f$  eine Funktion der Größen  $q_k$  und noch beliebiger anderer Variablen, dann gilt, wie man sich leicht überzeugen kann:

$$\frac{\partial}{\partial q_n}(q_m f) - q_m \frac{\partial f}{\partial q_n} = \begin{cases} f & \text{für } n = m \\ 0 & \text{für } n \neq m \end{cases} \quad (92)$$

In der Operatorensymbolik läßt sich diese Beziehung so schreiben:

$$\frac{\partial}{\partial q_n} q_m - q_m \frac{\partial}{\partial q_n} = \begin{cases} 1 & \text{für } n = m \\ 0 & \text{für } n \neq m \end{cases} \quad (93)$$

Wenn man die Gleichung (93) mit  $\hbar/2\pi i$  multipliziert und dann die durch (90) angegebene Vertauschung in umgekehrter Richtung durchführt, so gelangt man ohne weiteres zur HEISENBERGSchen Relation (46)<sup>1</sup>.

b) Die Eigenwerte  $E_n$  der Gleichung (91) decken sich vollständig mit den Diagonalgliedern  $H(nn)$  der Lösungsmatrix, also mit den Energiestufen, die auf Grund des HEISENBERGSchen Kalküls für das durch dieselbe Funktion  $H(p, q)$  gegebene Problem berechnet wird.

c) Bildet man aus den Eigenfunktionen der Gleichung (91) die durch (87) gegebenen bestimmten Integrale, die zur Berechnung der Intensitätskomponenten verwendet wurden, so stimmen diese bis auf einen Normierungsfaktor vollkommen mit den Matrixelementen  $q(mn)$  überein, die sich aus der HEISENBERGSchen Theorie ergeben würden:

$$q_k(nm) \propto \int q_k \psi_n \bar{\psi}_m d\tau \quad (94)$$

$d\tau$  bedeutet hier das Produkt sämtlicher rechtwinkliger Koordinatendifferentiale; das Integral ist über den ganzen Konfigurationsraum zu erstrecken.

d) Für die Elemente der Impulsmatrix  $p$  gilt eine analoge Beziehung:

$$p_k(nm) = \frac{\hbar}{2\pi i} \int \psi_n \frac{\partial \psi_m}{\partial q_k} d\tau \quad (95)$$

**30. Kritik der Wellenmechanik.** Wie aus den eben aufgezählten Zusammenhängen der beiden Theorien hervorgeht, leistet die Wellen-

<sup>1</sup> Es ist hier zu beachten, daß die in den Gleichungen (92) und (93) auftretenden Zahlen  $n$  und  $m$  die Bedeutung von Koordinatenindizes haben und nicht mit den gleichbezeichneten Laufzahlen der Matrixelemente zu verwechseln sind.

mechanik praktisch dasselbe wie die Matrizen­theorie. Man kann mit Hilfe eines Lösungssystems der Wellengleichung (91) die Matrixkomponenten der HEISENBERGSchen Theorie berechnen und damit die relevanten Fragen bezüglich Frequenzen und Intensitätskomponenten der Spektrallinien beantworten. Mit Rücksicht auf die großen Schwierigkeiten, die dem Rechnen mit unendlichen Matrizen anhaften, muß diese Zurückführung des Problems auf das von den Mathematikern wohl­ausgebaute Gebiet der partiellen Differentialgleichungen als ein großer methodischer Fortschritt erscheinen. Da ferner Wellenmechanik und Quantenmechanik prinzipiell zu den gleichen Endresultaten hinsichtlich der Frequenzen und Intensitäten führen, können die in Ziffer 15 aufgezählten Ergebnisse, die zugunsten der Quantenmechanik sprechen, ebensogut auch als Bestätigung der SCHRÖDINGERSchen Theorie aufgefaßt werden.

Die in Gleichung (91) angegebene Verallgemeinerung der Wellengleichung mit ihren Beziehungen zur HEISENBERGSchen Theorie ist auf der einen Seite als ein Triumph der Wellenmechanik anzusehen; auf der anderen Seite bedeutet sie jedoch ein Todesurteil für die durch BROGLIES Betrachtungen wachgerufenen Hoffnungen auf Wiederherstellung einer Feldphysik. Unter „Feldphysik“ versteht man den Inbegriff jener Theorien, die das physikalische Geschehen mittels partieller Differentialgleichungen kausal in Raum und Zeit beschreiben. Die klassische Hydrodynamik und Elastizitätstheorie, die durch die MAXWELLSchen Gleichungen gegebene Theorie des elektromagnetischen Feldes sind typische Feldtheorien. Die klassische Feldphysik hatte nun an den Quantenproblemen gründlich Schiffbruch gelitten; die BOHRsche Fassung der Quantentheorie (und erst recht die HEISENBERGSche Quantenmechanik) bedeuten eine vollkommene Abkehr von der Feldphysik. Erst die BROGLIESchen Vorstellungen der Phasenwellen und noch mehr die SCHRÖDINGERSche Behandlung des Einelektronenproblems ließen die Erwartung aufkommen, daß auch eine Beschreibung der Quantenerscheinungen durch eine Theorie nach Art der Elektrodynamik möglich werden könnte. Diese Hoffnung erweist sich aber beim gegenwärtigen Stand der Sachlage als trügerisch. Denn bei allen Problemen, bei denen mehrere aufeinander wirkende Elektronen vorkommen, sind die  $\psi$ -Wellen nicht mehr Schwingungen im physikalischen dreidimensionalen Raum oder auch in der vierdimensionalen MIN­KOWSKI-Welt, sondern vielmehr Schwingungen im „Konfigurationsraum“ des Systems. Dieser Konfigurationsraum ist lediglich eine Abstraktion: Er ist eine Mannigfaltigkeit von ebensovielen Dimensionen, als das betreffende System Freiheitsgrade hat. Für ein System von vier Massenpunkten hätte er beispielsweise zwölf Dimensionen. Während also die BROGLIESchen Wellen keine unmittelbare Bedeutung hatten, so spielte sich doch der Schwingungsvorgang des unbekannt­en Etwas im physikalischen Raum-Zeit-Kontinuum, in der MIN-



KOWSKISCHEN „Welt“ ab. SCHRÖDINGER verlieh nun zwar durch seine in Gleichung (83) gegebene Deutung des Feldskalars  $\psi$  den BROGLIESCHEN Wellen eine physikalische Seele, dafür vertrieb er sie aber vom Schauplatz der physikalischen Welt und verbannte sie in das Gespensterreich des vieldimensionalen Konfigurationsraums. Obwohl daher die Wellenmechanik von einer partiellen Differentialgleichung (71) bzw. (91) beherrscht wird, ist doch von einem Wiederaufrichten einer Feldphysik in jenem Sinn wie bei der MAXWELLSCHEN Elektrodynamik gar keine Rede.

Eine solche Rückkehr zu einer reinen Feldphysik ist ja vielleicht überhaupt nicht möglich. Die Ansichten der Physiker gehen über diesen Punkt auseinander. Während EINSTEIN (24) noch an dieser Hoffnung festhält, glauben BOHR (3) und HEISENBERG Argumente dafür zu haben, daß eine kausale Beschreibung des Atomgeschehens in Raum und Zeit aus prinzipiellen Gründen unmöglich sei. Näheres darüber vergleiche man in den Originalarbeiten dieser Autoren.

Ein Teil jener Mängel, die in Ziffer 16 der HEISENBERGSCHEN Theorie vorgeworfen wurden, haften auch der Wellenmechanik an. Denn auch diese Theorie übernimmt in der Gestalt der HAMILTONSCHEN Funktion  $H(p, q)$  das Atommodell und die zwischen den Ladungen wirkenden Elementargesetze ungeändert der BOHRSCHEN Theorie. — Die durch die Gleichung (83) gegebene, auf der einen Seite äußerst sinnvolle physikalische Deutung des Feldskalars  $\psi$  scheint sogar noch eine weitere Schwierigkeit mit sich zu bringen. Denn der Wellengleichung (78) ist ja das COULOMBSCHES Elementargesetz in Gestalt des Potentialausdruckes  $-e^2/r$  zugrunde gelegt. Die fluktuierende Ladungsdichte  $\rho = \psi\bar{\psi}$  tut dagegen so, als ob sie dieses Gesetz gar nichts angehe.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß Quantenmechanik und Wellenmechanik in der Tat einen bedeutenden Fortschritt der Theorie darstellen, der das große Aufsehen, das die Arbeiten von HEISENBERG und SCHRÖDINGER erregt haben, völlig rechtfertigt, daß aber andererseits wohl keine dieser Theorien schon als die endgültige Lösung des Quantenrätsels anzusehen ist.

### Literaturverzeichnis.

#### A. Monographien und Referate.

1. BIGGS, H. F.: Wave Mechanics, an Introductory Sketch. London: Humphrey Milford 1927.
2. BIRTWISTLE, G.: The New Quantum Mechanics. Cambridge University Press 1928.
3. BOHR, N.: Das Quantenpostulat und die neuere Entwicklung der Atomistik. Naturwissenschaften 16, 245. 1928.
4. BORN, M.: Vorlesungen über Atommechanik I. Berlin: Julius Springer 1925.
5. — Probleme der Atomdynamik. Berlin: Julius Springer 1926.
6. BRILLOUIN, L.: La nouvelle mecanique atomique. Journ. de Physique (6) 7, 135. 1926.

7. DE BROGLIE, L.: Les principes de la nouvelle mecanique ondulatoire. Ebenda 7, 321. 1926.
8. — Untersuchungen zur Quantentheorie, übersetzt von W. BECKER. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1927.
9. — Ondes et Mouvements. Paris: Gauthiers-Villars, 1926.
10. DARROW, K.: Introduction to Wave-Mechanics, The Bell System. Technical Journal 6, 653. 1927.
11. FLAMM, L.: Die neue Mechanik. Naturwissenschaften 15, 569. 1927.
12. HAAS, A.: Materiewellen und Quantenmechanik. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1928.
13. HEISENBERG, W.: Quantenmechanik. Naturwissenschaften 14, 989. 1926.
14. JORDAN, P.: Die Entwicklung der neuen Quantenmechanik. Ebenda 15, 614, 636. 1927.
15. LANDÉ, A.: Neue Wege der Quantenmechanik. Ebenda 14, 543. 1926.
16. SCHRÖDINGER, E.: Abhandlungen zur Wellenmechanik. Leipzig: Barth 1927.

### B. Originalabhandlungen.

17. BORN, M.: Zeitschr. f. Physik 38, 803. 1926; 40, 167. 1926.
18. — und JORDAN, P.: Zeitschr. f. Physik 34, 858. 1925.
- 18a. —, HEISENBERG, W. und JORDAN, P.: Ebenda 35, 557. 1925.
19. — und WIENER, N.: Ebenda 43, 172. 1927.
20. DE BROGLIE, L.: Thèses. Paris 1924; Annales de Physique 10, 22. 1925.
21. DAVISSON, C. und GERMER, L.H.: Nature 119, 558. 1927; Physical Review (2) 30, 705. 1927.
22. DIRAC, P. A. M.: Proc. Roy. Soc. 109, 642. 1925; 110, 561. 1926; 112, 661. 1926; 113, 621. 1926; 114, 243, 710. 1927; 117, 610. 1928; 118, 351. 1928.
23. EINSTEIN, A.: Berlin. Ber. 1924. 261; 1925. 3, 18.
24. — Ebenda. 1923. 359.
25. ELSASSER, W.: Naturwissenschaften 13, 711. 1925.
26. HEISENBERG, W.: Zeitschr. f. Physik 33, 879. 1925.
27. — Ebenda 38, 411. 1926.
28. — Ebenda 39, 499. 1926.
29. — Ebenda 43, 172. 1927.
30. — und JORDAN, P.: Ebenda 35, 812. 1926.
31. KRAMERS, H. A.: Dissertation. Kgl. Danske Videnk, Selsk. Skrifter, Naturvidensk. Afd. 8, Raekke III, 3, 287. 1919.
32. — Nature 113, 673; 114, 310. 1924.
33. — und HEISENBERG, W.: Zeitschr. f. Physik 31, 681. 1925.
34. LADENBURG, R.: Ebenda 4, 451. 1921.
35. PAULI, W.: Ebenda 43, 601. 1927.
36. RAMSAUER, C.: Ann. d. Physik 64, 513. 1921; 66, 546. 1921; 72, 345. 1923.
37. SCHRÖDINGER, E.: Ebenda 79, 361. 1926.
38. — Ebenda 79, 489. 1926.
39. — Ebenda 79, 734. 1926.
40. — Ebenda 80, 437. 1926.
41. — Ebenda 81, 109. 1926.
42. — Ebenda 82, 257. 1927.
43. SOMMERFELD, A.: Zeitschr. f. Physik 47, 1. 1928.
44. SMEKAL, A.: Naturwissenschaften 11, 873. 1923.

# Inhalt der Bände 1–7.

## I. Namenverzeichnis.

	Band	Seite
Auerbach, Friedrich (Berlin), Die neuen Wandlungen der Theorie der elektrolytischen Dissoziation . . . . .	I	228—255
Bartels, J. (Berlin-Eberswalde), Die höchsten Atmosphärenschichten	7	114—157
Becker, F. und Grotrian, W. (Potsdam), Über die galaktischen Nebel und den Ursprung der Nebellinien . . . . .	7	8—91
Bjerrum, Niels (Kopenhagen), Die elektrischen Kräfte zwischen den Ionen und ihre Wirkungen . . . . .	5	125—145
Bodenstein, Max (Hannover), Chemische Kinetik . . . . .	I	197—209
— Photochemie . . . . .	I	210—227
Braunbek, W. (Stuttgart), Zustandsgleichung und Zustandsbegrenzung des festen Körpers . . . . .	6	124—154
Brill, A. (Neubabelsberg), Die Strahlung der Sterne . . . . .	3	1—37
Brodhun, E. (Berlin), Die Entwicklung der Photometrie in diesem Jahrhundert . . . . .	6	231—278
v. Brunn, A. (Danzig-Langfuhr), Der empirische Zeitbegriff . . . . .	4	70—85
Cassel, H. (Berlin), Zur Kenntnis des adsorbierten Aggregatzustandes	6	104—123
Coehn, Alfred (Göttingen), Kontaktpotential . . . . .	I	175—196
Eucken, A. (Breslau), Der NERNSTSche Wärmesatz . . . . .	I	120—162
Franck, J. (Göttingen), Neuere Erfahrungen über quantenhaften Energieaustausch bei Zusammenstößen von Atomen und Molekülen . . . . .	2	106—123
Freundlich, Erwin (Potsdam), Die Energiequellen der Sterne . . . . .	6	27—43
Frumkin, A. (Moskau), Die Elektrokapillarkurve . . . . .	7	235—275
Gerlach, Walther (Tübingen), Magnetismus und Atombau . . . . .	2	124—146
— Atomstrahlen . . . . .	3	182—198
Grammel, R. (Stuttgart), Neuere Untersuchungen über kritische Zustände rasch umlaufender Wellen . . . . .	I	92—119
Grotrian, W., s. unter Becker, F.		
Gudden, Bernhard (Göttingen), Elektrizitätsleitung in kristallisierten Stoffen unter Ausschluß der Metalle . . . . .	3	116—159
Güntherschulze, A. (Charlottenburg), Elektrische Ventile und Gleichrichter . . . . .	3	277—315
Hanle, W. (Göttingen), Die magnetische Beeinflussung der Resonanzfluoreszenz . . . . .	4	214—232
Heckmann, G. (Göttingen), Die Gittertheorie der festen Körper . . . . .	4	100—153
Henning, F. (Berlin-Lichterfelde), Wärmestrahlung . . . . .	I	163—174
— Erzeugung und Messung tiefer Temperaturen . . . . .	2	88—105
Hertz, Paul (Göttingen), Statistische Mechanik . . . . .	I	60—91

	Band	Seite
Heß, R. (München), Die Statistik der Leuchtkräfte der Sterne . . .	3	38—54
Hettner, G. (Berlin), Neuere experimentelle und theoretische Untersuchungen über die Radiometerkräfte . . . . .	7	209—234
Hopmann, J. (Bonn), Die Bewegungen der Fixsterne . . . . .	2	1—18
Hückel, E. (Zürich), Zur Theorie der Elektrolyse . . . . .	3	199—276
Jeffreys, Harold (Cambridge), The origin of the solar system . . .	7	1—7
Johnsen, A. (Berlin), Fortschritte im Bereich der Kristallstruktur . .	1	270—297
Jordan, P. (Hamburg), Die Lichtquantenhypothese. Entwicklung und gegenwärtiger Stand . . . . .	7	158—208
Kallmann, H. und Mark, H. (Berlin-Dahlem), Der COMPTONSche Streuprozeß . . . . .	5	267—325
Katz, J. R. (Kopenhagen), Quellung I. Teil . . . . .	3	316—404
— Die Quellung II. Teil . . . . .	4	154—213
Kienle, Hans (Göttingen), Die astronomischen Prüfungen der allgemeinen Relativitätstheorie. . . . .	3	55—66
Kirsch, G. (Wien), Atomzertrümmerung . . . . .	5	165—191
Kohlrusch, K. W. F. (Graz), Der experimentelle Beweis für den statistischen Charakter des radioaktiven Zerfallsgesetzes. . . . .	5	192—212
Kopff, A. (Heidelberg), Das Milchstraßensystem . . . . .	2	50—81
Kratzer, A. (Münster), Stand der Theorie der Bandenspektren . . .	1	315—334
Landé, Alfred (Tübingen), Fortschritte beim ZEEMAN-Effekt . . . .	2	147—162
Laski, G. (Berlin), Ultrarotforschung . . . . .	3	86—115
Laue, M. v. (Berlin-Zehlendorf), Röntgenstrahlenspektroskopie . . .	1	256—269
Mark, H., s. unter Kallmann, H.		
Masing, G. und Polanyi, M. (Berlin), Kaltreckung und Verfestigung	2	177—245
Meitner, Lise (Berlin-Dahlem), Der Zusammenhang zwischen $\beta$ - und $\gamma$ -Strahlen . . . . .	3	160—181
Meyermann, B. (Göttingen), Die Schwankungen unseres Zeitmaßes .	7	92—113
Minkowski, R. (Hamburg) und Sponer, H. (Göttingen), Über den Durchgang von Elektronen durch Atome . . . . .	3	67—85
Noddack, I. und W. (Charlottenburg), Das Rhenium . . . . .	6	333—373
Orthmann, W. (Berlin), Kritische Arbeiten zur elektrostatischen Theorie der starken Elektrolyte . . . . .	6	155—200
Paneth, Fritz (Berlin), Das periodische System der chemischen Elemente . . . . .	1	362—403
— Über das Element 72 (Hafnium) . . . . .	2	163—176
Pietsch, Erich (Berlin), Gasabsorption unter dem Einfluß der elektrischen Entladung — clean up — und verwandte Erscheinungen .	5	213—266
Polanyi, M., s. unter Masing, G.		
Prager, R. (Neubabelsberg <sup>1</sup> ), Die Fortschritte der Astronomie im Jahre 1921 . . . . .	1	1—25.
Prey, A. (Prag), Die Theorie der Isostasie, ihre Entwicklung und ihre Ergebnisse . . . . .	4	30—69
Pringsheim, Peter (Berlin), Lichtelektrische Wirkung und Photo-lumineszenz . . . . .	1	335—361
— Lichtelektrische Ionisierung von Gasen . . . . .	5	146—164
Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften. VII.	28	

	Band	Seite
Schmidt, Hermann (Düsseldorf), Die Gesamtwärmestrahlung fester Körper . . . . .	7	342—383
Schnauder, G. (Potsdam), Entwicklung und Stand der Parallaxenforschung . . . . .	2	19—49
Schoenberg, Erich (Breslau), Über die Strahlung der Planeten . . .	5	1—46
Schwab, Georg-Maria (München), Theoretische und experimentelle Fortschritte auf dem Gebiete der heterogenen Gasreaktionen . .	7	276—341
Seliger, Paul (Berlin-Lichterfelde), Das photographische Meßverfahren — Photogrammetrie . . . . .	5	47—95
— Das photographische Meßverfahren — Photogrammetrie, II. Teil .	6	279—332
Sponer, H. (Göttingen), Optische Bestimmung. Dissoziationswärme von Gasen. . . . .	6	75—103
— s. unter Minkowski, R.		
Steinhaus, W. (Charlottenburg), Über unsere Kenntnis von der Natur der ferromagnetischen Erscheinungen und von den magnetischen Eigenschaften der Stoffe. . . . .	6	44—74
Stracke, G. (Berlin-Dahlem), Die kleinen Planeten . . . . .	4	1—29
Strömgen, Elis (Kopenhagen), Unsere Kenntnisse über die Bewegungsformen im Dreikörperproblem . . . . .	4	233—242
Thirring, Hans (Wien), Die Relativitätstheorie . . . . .	1	26—59
— Die Grundgedanken der neueren Quantentheorie. Erster Teil: Die Entwicklung bis 1926 . . . . .	7	384—431
Vogt, H. (Heidelberg), Der innere Aufbau und die Entwicklung der Sterne . . . . .	6	1—26
Wanach, B. (Potsdam), Die Polhöbenschwankungen. . . . .	2	82—87
Wegener, Alfred (Graz), Ergebnisse der dynamischen Meteorologie. .	5	96—124
Wehnelt, A. (Berlin-Dahlem), Die Oxydkathoden und ihre praktischen Anwendungen . . . . .	4	86—99
Wentzel, Gregor (München), Fortschritte der Atom- und Spektraltheorie . . . . .	1	298—314

## II. Sachverzeichnis.

Aggregatzustand, adsorbierter (H. Cassel, Berlin) . . . . .	6	104—123
Astronomie, Fortschritte im Jahre 1921 (R. Prager, Neubabelsberg)	1	1—25
Atmosphärenschichten, höchste (J. Bartels, Berlin-Eberswalde) . .	7	114—157
Atom- und Spektraltheorie, Fortschritte (Gregor Wentzel, München)	1	298—314
Atombau und Magnetismus (W. Gerlach, Tübingen) . . . . .	2	124—146
Atome, Durchgang von Elektronen (R. Minkowski, Hamburg und H. Sponer, Göttingen) . . . . .	3	67—85
— und Moleküle, Quantenhafter Energieaustausch bei Zusammenstoßen (J. Franck, Göttingen) . . . . .	2	106—123
Atomstrahlen (W. Gerlach, Tübingen) . . . . .	3	182—198
Atomzertrümmerung (G. Kirsch, Wien) . . . . .	5	165—191
Bandenspektren. Stand der Theorie (R. Kratzer, Münster) . . .	1	315—334
Comptonischer Streuprozeß (H. Kallmann und H. Mark, Berlin-Dahlem) . . . . .	5	267—325
Dissoziation, elektrolytische, neue Wandlungen der Theorie (F. Auerbach, Berlin) . . . . .	1	228—255

	Band	Seite
Dissoziationswärme von Gasen, optische Bestimmung (H. Sponer, Göttingen) . . . . .	6	75—103
Dreikörperproblem, Bewegungsformen (Elis Strömgren, Kopenhagen) . . . . .	4	233—242
Elektrizitätsleitung in kristallisierten Stoffen (Bernhard Gudden, Göttingen) . . . . .	3	116—159
Elektrokapillarkurve (A. Frumkin, Moskau) . . . . .	7	235—275
Elektrolyse, Theorie (E. Hückel, Zürich) . . . . .	3	199—276
Elektrolyte, starke, kritische Arbeiten zu ihrer elektrolytischen Theorie (W. Orthmann, Berlin) . . . . .	6	155—200
Elektrolytische Dissoziation, neue Wandlungen der Theorie (F. Auerbach, Berlin) . . . . .	1	228—255
Elemente, Chemische, periodisches System (Fritz Paneth, Berlin). . . . .	1	362—403
Element 72 (Hafnium) (Fritz Paneth, Berlin) . . . . .	2	163—176
Ferromagnetische Erscheinungen und magnetische Eigenschaften der Stoffe, unsere Kenntnis von ihrer Natur (W. Steinhaus, Charlottenburg) . . . . .	6	44—74
Fixsterne, Bewegungen (J. Hopmann, Bonn) . . . . .	2	1—18
Gasabsorption unter Einfluß elektrischer Entladung (Erich Pietsch, Berlin) . . . . .	5	213—266
Gase, Dissoziationswärme, optische Bestimmung (H. Sponer, Göttingen) . . . . .	6	75—103
— Lichtelektrische Ionisierung (Peter Pringsheim, Berlin) . . . . .	5	146—164
Gasreaktionen, heterogene, theoretische und experimentelle Fortschritte (Georg-Maria Schwab, München) . . . . .	7	276—341
Gittertheorie der festen Körper (G. Heckmann, Göttingen) . . . . .	4	100—153
Gleichrichter und Ventile, Elektrische (Güntherschulze, Charlottenburg) . . . . .	3	277—315
Hafnium (Element 72) (Fritz Paneth, Berlin) . . . . .	2	163—176
Ionen, elektrische Kräfte und Wirkungen (Niels Bjerrum, Kopenhagen) . . . . .	5	125—145
Ionisierung, Lichtelektrische von Gasen (Peter Pringsheim, Berlin) . . . . .	5	146—164
Isostasie, Theorie und Entwicklung ihrer Ergebnisse (A. Prey, Prag) . . . . .	4	30—69
Kaltreckung und Verfestigung (G. Masing und M. Polanyi, Berlin) . . . . .	2	177—245
Kinetik, Chemische (Max Bodenstein, Hannover) . . . . .	1	197—209
Kontaktpotential (Alfred Coehn, Göttingen) . . . . .	1	175—196
Kristallisierte Stoffe, Elektrizitätsleitung (Bernhard Gudden, Göttingen) . . . . .	3	116—159
Kristallstruktur, Fortschritte (A. Johnsen, Berlin) . . . . .	1	270—297
Lichtelektrische Wirkung und Photolumineszenz (Peter Pringsheim, Berlin) . . . . .	1	335—361
Lichtquantenhypothese, Entwicklung und gegenwärtiger Stand (P. Jordan, Hamburg) . . . . .	7	158—208
Magnetische Eigenschaften und ferromagnetische Erscheinungen der Stoffe, unsere Kenntnis von ihrer Natur (W. Steinhaus, Charlottenburg) . . . . .	6	44—74
Magnetismus und Atombau (W. Gerlach, Tübingen) . . . . .	2	124—146
Mechanik, Statistische (Paul Hertz, Göttingen) . . . . .	1	60—91

	Band	Seite
Meßverfahren, photographisches (Paul Seliger, Berlin-Lichterfelde)	5	47—95
— — II. Teil . . . . .	6	279—332
Meteorologie, dynamische, Ergebnisse (Alfred Wegener, Graz) . .	5	96—124
Milchstraßensystem (A. Kopff, Heidelberg) . . . . .	2	50—81
Moleküle und Atome, Quantenhafter Energieaustausch bei Zusammen- stößen (J. Franck, Göttingen) . . . . .	2	106—123
Nebel, galaktische und Ursprung der Nebellinien (F. Becker und W. Grotrian, Potsdam) . . . . .	7	8—91
Nernstscher Wärmesatz (A. Eucken, Breslau) . . . . .	1	120—162
Optische Bestimmung. Dissoziationswärme von Gasen (H. Sponer, Göttingen) . . . . .	6	75—103
Oxydkathoden, praktische Anwendungen (A. Wehnelt, Berlin-Dahlem)	4	86—99
Parallaxenforschung, Entwicklung und Stand (G. Schnauder, Pots- dam) . . . . .	2	19—49
Photochemie (M. Bodenstein, Hannover) . . . . .	1	210—227
Photolumineszenz und Lichtelektrische Wirkung (Peter Prings- heim, Berlin) . . . . .	1	335—361
Photometrie, ihre Entwicklung in diesem Jahrhundert (E. Brodhun, Berlin) . . . . .	6	231—278
Planeten, kleine (G. Sracke, Berlin-Dahlem) . . . . .	4	1—29
— Strahlung (Erich Schoenberg, Breslau) . . . . .	5	1—46
Polhöhen Schwankungen (B. Wanach, Potsdam) . . . . .	2	82—87
Quantenhafter Energieaustausch bei Zusammenstößen von Atomen und Molekülen (J. Franck, Göttingen) . . . . .	2	106—123
Quantenhypothese, Licht-, Entwicklung und gegenwärtiger Stand (P. Jordan, Hamburg) . . . . .	7	158—208
Quantentheorie, Grundgedanken (Hans Thirring, Wien) . . . . .	7	384—431
Quellung, I. Teil (J. R. Katz, Kopenhagen) . . . . .	3	316—404
— II. Teil (J. R. Katz, Kopenhagen) . . . . .	4	154—213
Radioaktives Zerfallsgesetz, experimenteller Beweis für statistischen Charakter (K. W. F. Kohlrausch, Graz) . . . . .	5	192—212
Radiometerkräfte, neuere experimentelle und theoretische Unter- suchungen (G. Hettner, Berlin) . . . . .	7	209—234
Relativitätstheorie (Hans Thirring, Wien) . . . . .	1	26—59
— allgemeine, astronomische Prüfungen (Hans Kienle, Göttingen) .	3	55—66
Resonanzfluoreszenz, magnetische Beeinflussung (W. Hanle, Göt- tingen) . . . . .	4	214—232
Rhenium (I. und W. Noddack) . . . . .	6	333—373
Röntgenstrahlenspektroskopie (M. v. Laue, Berlin-Zehlendorf) . .	1	256—269
Solar system, the origin (H. Jeffreys, Cambridge) . . . . .	7	1—7
Spektral- und Atomtheorie (Gregor Wentzel, München) . . . . .	1	298—314
Sterne, Statistik der Leuchtkräfte (R. Heß, München) . . . . .	3	38—54
— Strahlung (A. Brill, Neubabelsberg) . . . . .	3	1—37
— Innerer Aufbau und Entwicklung (H. Vogt, Heidelberg) . . . . .	6	1—26
— Die Energiequellen (E. Freundlich, Potsdam) . . . . .	6	27—43
Strahlen der Planeten $\beta$ und $\gamma$ , Zusammenhang (Lise Meitner, Berlin-Dahlem) . . . . .	3	160—181

	Band	Seite
<b>Streuprozeß, COMPTONScher</b> (H. Kallmann und H. Mark, Berlin-Dahlem) . . . . .	5	267—325
<b>Temperaturen, tiefe, Erzeugung und Messung</b> (F. Henning, Berlin-Lichterfelde) . . . . .	2	88—105
<b>Ultrarotforschung</b> (G. Laski, Berlin) . . . . .	3	86—115
<b>Ventile und Gleichrichter, Elektrische</b> (Güntherschulze, Charlottenburg) . . . . .	3	277—315
<b>Verfestigung und Kaltreckung</b> (G. Masing und M. Polanyi, Berlin) . . . . .	2	177—245
<b>Wärmesatz, NERNSTscher</b> (A. Eucken, Breslau) . . . . .	1	121—162
<b>Wärmestrahlung</b> (F. Henning, Berlin-Lichterfelde) . . . . .	1	163—174
— fester Körper (Hermann Schmidt, Düsseldorf) . . . . .	7	342—383
<b>Wasserstoffatome, freie, ihre Eigenschaften</b> (K. F. Bonhoeffer, Berlin) . . . . .	6	201—230
<b>Wellen, Neuere Untersuchungen über kritische Zustände rasch umlaufender</b> (R. Grammel) . . . . .	1	92—116
<b>Zustandsgleichung und -begrenzung des festen Körpers</b> (W. Braunebeck, Stuttgart) . . . . .	6	124—154
<b>Zeemaneffekt, Fortschritte</b> (A. Landé, Tübingen) . . . . .	2	147—162
<b>Zeitbegriff, empirischer</b> (A. v. Brunn, Danzig-Langfuhr) . . . . .	4	70—85
<b>Zeitmaß, Schwankungen</b> (B. Meyer mann, Göttingen) . . . . .	7	92—113
<b>Zerfallsgesetz, radioaktives, experimenteller Beweis für statistischen Charakter</b> (K. W. F. Kohlrausch, Graz) . . . . .	5	192—212



---

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

---

---

## Verlag von Julius Springer in Berlin W 9

---

**Handbuch der Astrophysik.** Herausgegeben von Prof. Dr. G. Eberhard, Potsdam, Prof. Dr. A. Kohlschütter, Bonn und Prof. Dr. H. Ludendorff, Potsdam.

Jeder Band ist einzeln käuflich.

Band VI: Das Sternsystem. II. Teil. Mit 123 Abbildungen. IX, 474 Seiten. 1928. RM 66.—; gebunden RM 68,70

Inhalt: The Radial Velocities of the Stars. By Dr. K. G. Malmquist, Lund. — Die veränderlichen Sterne. Von Professor Dr. H. Ludendorff, Potsdam. — Novae. By Professor F. J. M. Stratton, Cambridge. — Double and Multiple Stars. By Dr. F. C. Henroteau, Ottawa (Kanada).

In Vorbereitung:

Band I: Grundlagen der Astrophysik. I. Teil.

Inhalt: Physiologische und psychologische Grundlagen. Von Dr. A. Kühl, München. — Das Fernrohr und seine Prüfung. Von Dr. A. König, Jena. — Anwendung der theoretischen Optik. Von Dr. H. Schultze, Berlin-Lichterfelde. — Wärmestrahlung. Von Professor Dr. W. Westphal, Berlin-Zehlendorf. — Apparate und Methoden zur Messung der Strahlung der Himmelskörper. Von Dr. W. E. Bernheimer, Wien. — Thermodynamics of the Stars. By Professor Dr. E. A. Milne, Manchester.

Band II: Grundlagen der Astrophysik. II. Teil.

Inhalt: Theoretische Photometrie. Von Professor Dr. E. Schönberg, Breslau. — Visuelle Photometrie. Von Professor Dr. W. Hassenstein, Potsdam. — Photographische Photometrie. Von Professor Dr. G. Eberhard, Potsdam. — Lichtelektrische Photometrie. Von Professor Dr. H. Rosenberg, Kiel. — Spektralphotometrie. Von Professor Dr. A. Brill, Neubabelsberg. — Kolorimetrie. Von Dr. K. F. Böttlinger, Neubabelsberg.

Band III: Grundlagen der Astrophysik. III. Teil.

Inhalt: Theorie der spektroskopischen Apparate. Wellenlängen. Von Geheimrat Professor Dr. C. Runge, Göttingen. — Sternspektrographie und Bestimmung von Radialgeschwindigkeiten. Von Professor Dr. G. Eberhard, Potsdam. — The Principles of Quantum Theory. By Dr. S. Roseland, Oslo. — Die Gesetzmäßigkeiten in den Spektren. Von Professor Dr. W. Grotrian, Potsdam. — Die Ionisation in den Atmosphären der Himmelskörper. Von Professor Dr. A. Pannekoek, Amsterdam. — Stellarastronomische Hilfsmittel. Von Professor Dr. A. Kohlschütter, Bonn. — Reduktion photographischer Himmelsaufnahmen, Sammlung von Formeln und Tafeln. Von Professor Dr. O. Birck, Potsdam.

Band IV: Das Sonnensystem.

Inhalt: Strahlung und Temperatur der Sonne. Von Dr. W. E. Bernheimer, Wien. — Solar Physics. By Professor Dr. G. Abetti, Florenz. — Solar Eclipses. By Professor Dr. S. A. Mitchell, Charlottesville. — Die Planeten und Monde. Von Professor Dr. K. Graff, Bergedorf. — Kometen und Sternschnuppen. Von Professor Dr. A. Kopff, Berlin-Dahlem.

Band V: Das Sternsystem. I. Teil.

Inhalt: Classification and Description of Stellar Spectra. By Professor Dr. R. H. Curtiss, An Arbor. — Die Temperaturen der Fixsterne. Von Professor Dr. A. Brill, Neubabelsberg. — Dimensions, Masses, Densities, Luminosities and Colours of the Stars. By Dr. Knut Lundmark, Upsala. — Stellar Clusters. By Professor H. Shapley, Cambridge. — Nebulae. By Professor Dr. H. D. Curtis, Pittsburgh. — The Milky Way. By Professor Dr. B. Lindblad, Stockholm.

---

**Probleme der Astronomie.** Festschrift für Hugo v. Seeliger, dem Forscher und Lehrer zum fünfundsiebzigsten Geburtstag. Mit 58 Abbildungen, einem Bildnis und 3 Tafeln. IV, 475 Seiten. 1924. RM 45.—

---

**Der innere Aufbau der Sterne.** Von A. S. Eddington, M. A., L. L. D., D. Sc., F. R. S., Plumian Professor für Astronomie an der Universität Cambridge. Nach Ergänzung der englischen Ausgabe durch Professor A. S. Eddington ins Deutsche übertragen von Dr. E. v. d. Pahlen, Astrophysikalisches Observatorium, Potsdam. Mit 5 Abbildungen. VIII, 514 Seiten. 1928. RM 28.—; gebunden RM 30.—

---

**Sterne und Atome.** Von A. S. Eddington, M. A., L. L. D., D. Sc., F. R. S., Plumian Professor der Astronomie an der Universität Cambridge. Mit Ergänzungen des Autors ins Deutsche übertragen von Dr. O. F. Bollnow, Göttingen. Mit 11 Abbildungen. VII, 124 Seiten. 1928. RM 5,60; gebunden RM 6,80

---

**Sternhaufen.** Ihr Bau, ihre Stellung zum Sternsystem und ihre Bedeutung für die Kosmogonie. Von P. ten Bruggencate. (Band VII der Naturwissenschaftlichen Monographien und Lehrbücher. Herausgegeben von der Schriftleitung der „Naturwissenschaften“.) Mit 36 Abbildungen und 4 Tafeln. VII, 158 Seiten. 1927. RM 15.—; gebunden RM 16,50

*Die Besitzer der „Naturwissenschaften“ erhalten die Monographien mit einem Nachlaß von 10%.*

**Struktur der Materie** in Einzeldarstellungen. Herausgegeben von **M. Born**, Göttingen, und **J. Franck**, Göttingen.

- I. **Zeemaneffekt und Multiplettstruktur der Spektrallinien.** Von Dr. E. Back, Privatdozent für Experimentalphysik in Tübingen, und Dr. A. Landé, a. o. Professor für Theoretische Physik in Tübingen. Mit 25 Textabbildungen und 2 Tafeln. XII, 213 Seiten. 1925.  
RM 14.40; gebunden RM 15.90
- II. **Vorlesungen über Atommechanik.** Von Dr. Max Born, Professor an der Universität Göttingen. Herausgegeben unter Mitwirkung von Dr. Friedrich Hund, Assistent am Physikalischen Institut Göttingen. Erster Band. Mit 43 Abbildungen. IX, 358 Seiten. 1925. RM 15.—; gebunden RM 16.50
- III. **Anregung von Quantensprüngen durch Stöße.** Von Dr. J. Franck, Professor an der Universität Göttingen und Dr. P. Jordan, Assistent am Physikalischen Institut Göttingen. Mit 51 Abbildungen. VIII, 312 Seiten. 1926. RM 19.50; gebunden RM 21.—
- IV. **Linienpektren und periodisches System der Elemente.** Von Dr. Friedrich Hund, Privatdozent an der Universität Göttingen. Mit 43 Abbildungen und 2 Zahlentafeln. VI, 221 Seiten. 1927.  
RM 15.—; gebunden RM 16.20
- V. **Die seltenen Erden vom Standpunkte des Atombaues.** Von Professor Dr. Georg v. Hevesy, Vorstand des Physikal.-Chem. Institutes der Universität Freiburg i. Br. Mit 15 Abbildungen. VIII, 140 Seiten. 1927.  
RM 9.—
- VI. **Fluoreszenz und Phosphoreszenz im Lichte der neueren Atomtheorie.** Von Professor Dr. Peter Pringsheim. Dritte Auflage. Mit 87 Abbildungen. VII, 357 Seiten. 1928. RM 24.—; gebunden RM 25.20
- VII. **Graphische Darstellung der Spektren von Atomen und Ionen mit ein, zwei und drei Valenzelektronen.** Von Dr. W. Grotrian, a. o. Professor der Universität Berlin, Observator am Astrophys. Observatorium in Potsdam. Erster Teil: Textband. Mit 43 Abbildungen. XIII, 245 Seiten. 1928. Zweiter Teil: Figurenband. Mit 163 Abbildungen. X, 168 Seiten. 1928. Beide Bände zusammen RM 34.—; gebunden RM 36.40
- VIII. **Lichtelektrische Erscheinungen.** Von Dr. Bernhard Gudden, o. Professor der Physik an der Universität Erlangen. Mit 127 Abbildungen. VII, 325 Seiten. 1928. RM 24.—; gebunden RM 25.20

---

**Der Aufbau der Materie.** Drei Aufsätze über moderne Atomistik und Elektronentheorie. Von **Max Born**. Zweite, verbesserte Auflage. Mit 37 Textabbildungen. VI, 86 Seiten. 1922. RM 2.—

---

**Probleme der Atomdynamik.** Erster Teil: **Die Struktur des Atoms.** Zweiter Teil: **Die Gittertheorie des festen Zustandes.** Dreißig Vorlesungen, gehalten im Wintersemester 1925/26 am Massachusetts Institute of Technology. Von **Max Born**, Professor der Theoretischen Physik an der Universität Göttingen. Mit 42 Abbildungen und einer Tafel. VIII, 184 Seiten. 1926. RM 10.50; gebunden RM 12.—

---

**Über den Bau der Atome.** Von **Niels Bohr**. Dritte, unveränderte Auflage. Mit 9 Abbildungen. 60 Seiten. 1925. RM 1.80

---

**Das Atom und die Bohrsche Theorie seines Baues.** Von **H. A. Kramers**, Dozent am Institut für Theoretische Physik der Universität Kopenhagen, und **Helge Holst**, Bibliothekar an der Königlichen Technischen Hochschule Kopenhagen. Deutsch von F. Arndt, Professor an der Universität Breslau. Mit 35 Abbildungen, 1 Bildnis und einer farbigen Tafel. VII, 192 Seiten. 1925. RM 7.50; gebunden RM 8.70