

Ergebnisse der Exakten Naturwissenschaften

HERAUSGEGEBEN VON DER
SCHRIFTLEITUNG DER "NATURWISSENSCHAFTEN"

Zehnter Band



Springer

ERGEBNISSE DER EXAKTEN NATURWISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON DER
SCHRIFTFLEHRUNG DER „NATURWISSENSCHAFTEN“

ZEHNTER BAND

MIT 118 ABBILDUNGEN



BERLIN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER
1931

ISBN-13: 978-3-642-93853-5 e-ISBN-13: 978-3-642-94253-2
DOI: 10.1007/978-3-642-94253-2

**ALLE RECHTE, INSBESONDERE DAS DER ÜBERSETZUNG
IN FREMDE SPRACHEN, VORBEHALTEN.**

COPYRIGHT 1931 BY JULIUS SPRINGER IN BERLIN.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Ten Bruggencate , Privatdozent Dr. P., Greifswald.	
Die veränderlichen Sterne	1
Pease , Professor Dr. F. G., Pasadena (Cal.)	
Interferometer Methods in Astronomy	84
Lanczos , Privatdozent Dr. Cornel, Frankfurt a. M. z. Z. Lafayette (Indiana).	
Die neue Feldtheorie Einsteins	97
v. Laue , Professor Dr. M., Berlin.	
Die dynamische Theorie der Röntgenstrahlinterferenzen in neuer Form	133
Stuart , Dr. H. A., Königsberg z. Z. Berkeley (Cal.)	
Kerr-Effekt, Lichtzerstreuung und Molekülbau	159
Herzberg , Privatdozent Dr. Gerhard, Darmstadt.	
Die Prädissoziation und verwandte Erscheinungen	207
Hanle , Professor Dr. W. und Larché , Dr. K., Jena.	
Die Lichtausbeute bei Stoßanregung	285
Dehlinger , Privatdozent Dr. Ulrich, Stuttgart.	
Röntgenforschung in der Metallkunde	325
Born , Professor Dr. Max, Göttingen.	
Chemische Bindung und Quantenmechanik	387
Inhalt der Bände 1—10	
I. Namenverzeichnis	445
II. Sachverzeichnis.	448

Die veränderlichen Sterne.

Von P. TEN BRUGGENCATE, Greifswald.

Mit 30 Abbildungen.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Kapitel: Einleitendes	2
§ 1. Definition und Anzahl veränderlicher Sterne.	2
§ 2. Literatur über veränderliche Sterne	3
§ 3. Benennung veränderlicher Sterne.	3
II. Kapitel: Klassifikation der veränderlichen Sterne.	4
§ 1. Lichtkurven	4
§ 2. Spektrale Untersuchungen.	6
§ 3. Radialgeschwindigkeiten	7
§ 4. Die verschiedenen Klassen veränderlicher Sterne	7
III. Kapitel: Die δ Cephei-Sterne	8
A. Allgemeine Gesetzmäßigkeiten bei δ Cephei-Sternen	8
§ 1. Allgemeines über die Lichtkurven der δ Cephei-Sterne	8
§ 2. Die Verteilung der Cepheiden am Himmel	13
§ 3. Die Bewegungen der δ Cephei-Sterne.	14
§ 4. Die Perioden-Leuchtkraftkurve (PLk)	15
§ 5. Die Perioden-Spektrenkurve (PSk)	19
§ 6. Das Leuchtkraft-Spektraltypdiagramm	20
B. Der einzelne δ Cephei-Stern.	24
§ 7. Bolometrische und mehr oder weniger monochromatische Lichtkurven	24
§ 8. Temperatur- und Spektraltypänderungen.	28
§ 9. Die Radialgeschwindigkeitskurven von δ Cephei-Sternen	33
§ 10. Beziehungen zwischen Licht-, Temperatur- und Radialgeschwindigkeitskurve	35
§ 11. Veränderungen säkularer Natur im physikalischen Zustand eines δ Cephei-Sternes.	44
§ 12. Theorien zur Erklärung des Lichtwechsels der δ Cephei-Sterne	49
IV. Kapitel: Die langperiodischen Veränderlichen	52
§ 1. Allgemeines über die Lichtkurven der langperiodischen Veränderlichen	52
§ 2. Die galaktische Verteilung der langperiodischen Veränderlichen	56
§ 3. Die absoluten Leuchtkräfte der langperiodischen Veränderlichen	57
§ 4. Bolometrische und mehr oder weniger monochromatische Lichtkurven	59
§ 5. Die spektralen Änderungen der langperiodischen Veränderlichen	62

	Seite
§ 6. Die Radialgeschwindigkeiten der langperiodischen Veränderlichen	67
§ 7. Theorien zur Erklärung des Lichtwechsels der langperiodischen Veränderlichen	70
V. Kapitel: Unregelmäßige Veränderliche	74
VI. Kapitel: Die halbregelmäßigen Veränderlichen	76
A. Die periodischen, halbregelmäßigen Veränderlichen	76
§ 1. Die <i>RV</i> Tauri-Sterne	76
§ 2. Die periodischen Veränderlichen, die nicht die PSk befolgen	79
B. Die zyklischen Veränderlichen	80
VII. Kapitel: Die seltenen Typen von veränderlichen Sternen	80
§ 1. Die <i>R</i> Coronae-Sterne	80
§ 2. Die <i>U</i> Geminorum-Sterne	81
§ 3. Die Nova-ähnlichen Veränderlichen	82
Abkürzungen der Sternbilder	82

I. Kapitel.

Einleitendes.

§ 1. **Definition und Anzahl veränderlicher Sterne.** Zur Gruppe der veränderlichen Sterne rechnet man alle diejenigen Sterne, bei denen auf irgendeine Weise (wie etwa visuell, photographisch, lichtelektrisch) eine Veränderlichkeit ihrer Helligkeit festgestellt werden kann. Hand in Hand mit der Entwicklung der astronomischen Beobachtungsmethoden macht sich deshalb eine rasche Zunahme der Anzahl bekannter Sterne mit veränderlicher Helligkeit bemerkbar. Während im Jahre 1850 nur 24 Sterne als veränderlich bekannt waren¹, enthält ein Katalog aus dem Jahre 1896 schon 393 Sterne²; 1915 wurden 1687 Sterne als sicher veränderlich anerkannt³; 1926 waren es schon 2671 Sterne⁴ und bis 1930 ist die Zahl der veränderlichen Sterne auf 4581 angewachsen⁵. Die rasche Entwicklung unserer Kenntnis von veränderlichen Sternen um die Jahrhundertwende rührt von der Einführung photographischer Beobachtungsmethoden in die Astronomie her. Diese ermöglichen, im Gegensatz zu visuellen Beobachtungen, in besonderem Maße Durchmusterungsarbeiten, so daß dadurch ein systematisches Suchen nach veränderlichen Sternen auf größeren Gebieten am Himmel durchgeführt werden konnte. Die Verwendung lichtelektrischer Methoden zur Untersuchung veränderlicher Sterne hat durch die Erhöhung der Beobachtungsgenauigkeit zur Vermehrung der Anzahl bekannter Veränderlicher beigetragen. Auf diese Weise konnten bei

¹ Verzeichnis von ARGELANDER (1850).

² Dritter CHANDLERSCHER Katalog (1896).

³ Geschichte und Literatur der veränderlichen Sterne. Leipzig, Poeschel und Trepte 1918—1922.

⁴ Vierteljahrschrift der Astronomischen Gesellschaft 1926.

⁵ Kleine Veröff. d. Univers.-Sternwarte Berlin-Babelsberg, Nr. 9 (1930).

zahlreichen Sternen Helligkeitsschwankungen nachgewiesen werden, die sich zuvor ihrer Kleinheit wegen der Beobachtung entzogen. Es ist wahrscheinlich, daß sich auf lichtelektrischem Wege bei zahlreichen Riesensternen und vielleicht bei allen roten Giganten sehr kleine Helligkeitsschwankungen nachweisen lassen. Im Zusammenhang mit den in Kapitel V zu behandelnden unregelmäßigen Veränderlichen ist dies besonders interessant.

§ 2. Literatur über veränderliche Sterne. Über den heutigen Stand unserer empirischen Kenntnisse von den Eigenschaften veränderlicher Sterne gibt am besten und vollständigsten der Artikel von H. LUDENDORFF im Handbuch der Astrophysik, Bd. VI, S. 49—250 (Berlin: Julius Springer 1928) Auskunft. Für denjenigen, der sich eingehender mit dem Studium veränderlicher Sterne beschäftigen möchte, dürften einige Hinweise auf unentbehrliche Literatur nützlich sein. An erster Stelle ist die „Geschichte und Literatur des Lichtwechsels der bis Ende 1925 als sicher veränderlich anerkannten Sterne nebst einem Katalog der Elemente ihres Lichtwechsels“ zu erwähnen, ein dreibändiges Werk, das im Auftrage der Astronomischen Gesellschaft von G. MÜLLER und E. HARTWIG bei Poeschel und Trepte in Leipzig herausgegeben wurde (Bd. I: 1918, II: 1920, III: 1922). Das Werk enthält Angaben über die Literatur jedes einzelnen veränderlichen Sternes. Ein Katalog der Elemente des Lichtwechsels veränderlicher Sterne wird jährlich neu bearbeitet von R. PRAGER als ein Heft der Kleinen Veröffentlichungen der Universitäts-Sternwarte Berlin-Babelsberg herausgegeben. Im Vergleich zu diesen in erster Linie den beobachtenden Astronomen interessierenden Werken ist die astronomische Literatur arm an Darstellungen, die einen allgemeineren Überblick über unser heutiges Wissen vom physikalischen Zustand veränderlicher Sterne und den Entwicklungsmöglichkeiten dieses Gebietes der Astrophysik geben. Diese Tatsache mag als Rechtfertigung dafür gelten, daß hier eine Behandlung der veränderlichen Sterne unter allgemeinen physikalischen Gesichtspunkten versucht wird, wodurch, wie ich hoffe, sich einige Richtlinien für die künftige Beobachtung veränderlicher Sterne ergeben werden.

§ 3. Benennung veränderlicher Sterne. Zum Abschluß der einleitenden Bemerkungen über veränderliche Sterne sei noch einiges über die Art ihrer Benennung mitgeteilt, die auf einen Vorschlag von ARGELANDER zurückgeht. Die Veränderlichen werden in jedem Sternbild in der Reihenfolge ihrer Entdeckung mit den großen lateinischen Buchstaben *R, S . . . Z* bezeichnet. Nach Erschöpfung dieser neun Buchstaben werden die Kombinationen *RR, RS . . . RZ, SS . . . ZZ* benutzt, was im ganzen 45 neue Möglichkeiten gibt. Sind in einem Sternbild noch mehr als 54 Veränderliche bekannt, so wird mit der Bezeichnung *AA . . . AZ*, dann *BB . . . BZ*, bis schließlich *QQ . . . QZ* fortgefahren. Für jedes Sternbild stehen auf diese Weise 334 Bezeichnungen zur Verfügung. Trotz

dieser großen Anzahl kommt man jedoch heute schon bei Sternbildern, die Milchstraßenwolken enthalten, wie z. B. Sagittarius und Ophiuchus, in Verlegenheit, da sich die Anzahl der Veränderlichen in diesen Sternbildern durch die vor kurzem vor allem am Harvard Observatory begonnene systematische Durchmusterung der Milchstraßenwolken nach veränderlichen Sternen sehr stark vermehrt hat. Hätte in der Mitte des vorigen Jahrhunderts das riesige Anwachsen der Zahl bekannter veränderlicher Sterne vorausgesehen werden können, so wäre wohl die Durchnummerierung der Veränderlichen eines Sternbildes mit $V_1, V_2 \dots$ als die zweckmäßigere Bezeichnung eingeführt worden. 1913 hat NIJLAND¹ auf die Vorzüge dieser Numerierung hingewiesen, ist aber mit dem Abänderungsvorschlag der damaligen geläufigen Bezeichnungsweise $R, S \dots Z \dots$ in $V_1, V_2 \dots V_9 \dots$ nicht durchgedrungen. Man ist jedoch schon jetzt bei den Sternbildern Ophiuchus und Sagittarius gezwungen, nach Erschöpfung aller Kombinationen bis QZ mit der Bezeichnung $V_{335}, V_{336} \dots$ fortzufahren.

II. Kapitel.

Klassifikation der veränderlichen Sterne.

Bei einer einwandfreien Klassifikation der veränderlichen Sterne haben alle Sterne, deren Veränderlichkeit die gleichen physikalischen Ursachen hat, in ein und dieselbe Klasse eingereiht zu werden und sind zu trennen von solchen Sternen, deren Veränderlichkeit auf andere Ursachen zurückzuführen ist. Dies setzt aber schon die Kenntnis der physikalischen Vorgänge voraus, die die Veränderlichkeit eines Sternes erzeugen. Es ist die Aufgabe dieses Aufsatzes, darzustellen, was bisher in dieser Richtung erreicht wurde. Die Klassifikation der veränderlichen Sterne muß auf das vorhandene Beobachtungsmaterial gestützt werden und hängt deshalb sehr wesentlich von Umfang und Art dieses Materials ab. Man wird dabei bestrebt sein, vorläufige unter mehr oder weniger formalen Gesichtspunkten durchgeführte Klassifikationen allmählich durch eine endgültige physikalische Einteilung der veränderlichen Sterne zu ersetzen. Wir wollen zunächst versuchen, zu zeigen, wie aus dem bis jetzt vorhandenen Beobachtungsmaterial eine Klassifikation der veränderlichen Sterne herausgeschält werden kann, der eine gewisse physikalische Bedeutung zukommt.

§ 1. **Lichtkurven.** An erster Stelle ist die große Fülle von Beobachtungen des Lichtwechsels einzelner Sterne zu nennen. Daraus läßt sich schon eine erste Trennung der Veränderlichen in drei große Gruppen vornehmen: a) in solche, deren Lichtwechsel streng periodisch verläuft, b) in solche, die halbregelmäßigen Lichtwechsel zeigen und c) in solche, deren Lichtwechsel, soweit sich beurteilen läßt, völlig regellos verläuft.

¹ Astr. Nachr. 199, 215 (1914).

Bei streng periodischem Lichtwechsel wiederholt sich die Lichtkurve, die man gewöhnlich mit der Zeit als Abszisse und der jeweiligen Helligkeit als Ordinate aufzeichnet, ohne wesentliche Formänderungen nach Ablauf jeder Periode. Bei halbregelmäßigem Lichtwechsel läßt sich zwar noch eine gewisse Periodizität feststellen; die Lichtkurven können aber zu verschiedenen Zeiten starke Unterschiede aufweisen, ja, die Periodizität kann für längere Zeit überhaupt aussetzen und später wieder auftauchen. Bei den unregelmäßigen Veränderlichen endlich läßt sich keinerlei Gesetzmäßigkeit im Verlauf des Lichtwechsels feststellen.

Lassen wir uns zunächst allein vom Gesichtspunkt der Periodizität leiten, so hätten wir zusammenfassend in Gruppe a) alle Sterne, die sich verhalten wie

- a₁) β Persei (Algol), β Lyrae,
- a₂) RR Lyrae, ST Virginis, Veränderliche in Sternhaufen,
- a₃) δ Cephei, η Aquilae, ζ Geminorum,
- a₄) α Ceti (Mira), χ Cygni,

in Gruppe b) alle Sterne, wie

- b₁) RV Tauri, RS Camelopardalis,
- b₂) U Geminorum, SS Cygni,

in Gruppe c) alle Sterne wie

- c₁) R Coronae,
- c₂) μ Cephei, X Herculis,
- c₃) Nova-ähnliche Sterne RS Ophiuchi,
- c₄) Neue Sterne.

Dabei ist die Trennung zwischen Gruppe b) und c) eine lockere, da es schwierig ist, festzustellen, wann noch eine gewisse Periodizität als vorhanden angesehen werden kann.

Um die in jeder Gruppe schon angedeutete weitere Unterteilung vorzunehmen, reicht ein Studium der Lichtkurven allein nicht mehr aus. Zwar könnte man etwa an eine weitere Gruppierung nach Periodenlänge, Form und Amplitude der Lichtkurven denken. Aber eine Entscheidung darüber, ob man auf diese Weise physikalisch homogene Gruppen erhält oder nicht, ist im allgemeinen nur durch Hinzunahme andersartiger Beobachtungen möglich. So könnten z. B. nach Form und Amplitude der Lichtkurven sehr wohl einige Bedeckungsveränderliche und einige ζ Geminorum-Sterne in ein und dieselbe Gruppe zusammengetan werden, während erst andersartige Beobachtungen uns zeigen, daß die physikalische Ursache des Lichtwechsels in beiden Fällen eine völlig verschiedene ist. Andererseits sind, vor allem wegen der Verschiedenheit in den Amplituden der visuellen Lichtkurven, die δ Cephei-Sterne und die Mira-Sterne in zwei verschiedene Gruppen eingeteilt worden, während die ungefähre Gleichheit der Amplituden der Gesamtstrahlung bei den δ Cephei-Sternen und den Mira-Sternen doch auf eine enge physikalische Verwandtschaft hinzuweisen scheint.

§ 2. **Spektrale Untersuchungen.** Zur weiteren Klassifikation der veränderlichen Sterne wird man deshalb Beobachtungen über eventuell vorhandene, den Lichtwechsel begleitende spektrale Veränderungen heranziehen. Die einfachste Art, dies zu untersuchen, ist, visuelle und photographische Lichtkurven nach Form und Amplitude zu vergleichen. Auf diese Weise kommt man allerdings nicht in allen Fällen sehr viel weiter, da z. B. bei Verfinsterungsveränderlichen Unterschiede in Form und Amplitude der zu verschiedenen Spektralbereichen gehörenden Lichtkurven beobachtet werden, ohne daß eine wirkliche Temperaturänderung in der strahlenden Schicht einer der beiden Komponenten vorliegt. Diese Unterschiede sind vielmehr durch Verschiedenheit im Spektraltypus der beiden Komponenten und durch die Abhängigkeit der Randverdunkelung von der Wellenlänge des Lichtes bedingt. Doch werden hier im allgemeinen die Änderungen klein sein, da der Lichtwechsel in erster Linie nur von den geometrischen Verhältnissen im Doppelsternsystem abhängt. Wenn sehr bedeutende Unterschiede zwischen visuellem und photographischem Lichtwechsel beobachtet werden, wird dies dazu zwingen, eine andere Ursache als eine reine Verfinsterung für die Lichtschwankung anzunehmen. So hat z. B. erst die Entdeckung SCHWARZSCHILDS¹, daß bei η Aquilae, im Gegensatz zu β Lyrae, die Amplitude des Lichtwechsels im photographischen Bereich wesentlich größer ist als im visuellen, es ermöglicht, die δ Cephei-Sterne einwandfrei von den Verfinsterungsveränderlichen zu unterscheiden.

Geht man einen Schritt weiter und führt eine Untersuchung der Spektren der veränderlichen Sterne nach Linienintensitäten und dem Verlauf des kontinuierlichen Spektrums durch, so ergeben sich eine Fülle von Unterscheidungsmöglichkeiten, mit Hilfe derer sich eine physikalisch gut begründete Klassifikation wird durchführen lassen. Leider stehen wir heute erst in den ersten Anfängen dieser Untersuchungen, auf deren Wichtigkeit noch mehrmals hingewiesen werden wird. Deshalb soll nur kurz angedeutet werden, wie weit durch Hinzunahme spektraler Beobachtungen die obigen Gruppen a, b und c homogenisiert werden können.

Aus Gruppe a) lassen sich in eindeutiger Weise die Verfinsterungsveränderlichen vom β Persei- oder β Lyrae-Typus und weiteren Zwischenformen abtrennen. Die übrigbleibenden RR Lyrae-, δ Cephei- und Mira-Sterne müssen als eine im physikalischen Sinne mehr oder weniger homogene Gruppe angesehen werden, da ihr Lichtwechsel jeweils mit wirklichen Temperaturschwankungen in der Sternatmosphäre gekoppelt ist und diese Schwankungen periodisch erfolgen. Was Gruppe b) betrifft, so sind die Spektraluntersuchungen der RV Tauri-Sterne und U Geminorum-Sterne sehr viel spärlicher, als diejenigen der Sterne von Gruppe a). Immerhin weiß man, daß bei den RV Tauri-Sternen ebenfalls Tempera-

¹ Publ. d. von KUFFNERSchen Sternwarte 5C, 100 (1900).

turschwankungen mit dem Lichtwechsel gekoppelt sind. In dieser Beziehung sind sie also nahe verwandt mit den δ Cephei- und Mira-Sternen. Über spektrale Änderungen bei den *U* Geminorum-Sternen ist sehr wenig bekannt wegen der großen Lichtschwäche dieser Objekte. Beobachtungen bei *SS Cygni*¹ scheinen jedoch darauf hinzuweisen, daß eigentümliche Veränderungen im Linienspektrum vorkommen, insofern zur Zeit des Lichtminimums Emissionsbänder auftreten, die zur Zeit des Lichtmaximums als Absorptionsbänder erscheinen. Dies ist ein so fundamentaler Unterschied gegenüber den spektralen Verhältnissen der *RV Tauri*-Sterne, daß Gruppe b) notwendig aufgespalten werden muß. Viel größere Ähnlichkeit, was das spektrale Verhalten betrifft, scheint zwischen *U* Geminorum-Sternen, nova-ähnlichen Sternen und Novae zu bestehen. Damit kommen wir zu einer weiteren Aufteilung von Gruppe c). Auch bei den *R Coronae*-Sternen scheinen die spektralen Änderungen in der Hauptsache darin zu bestehen, daß zur Zeit des Minimums Emissionslinien auftreten, die zur Zeit maximaler Helligkeit in Absorption erscheinen. Ganz verschieden ist dagegen das spektrale Verhalten der μ Cephei-Sterne, die deshalb von den übrigen Sternen der Gruppe c) loszutrennen sind.

§ 3. Radialgeschwindigkeiten. Noch unvollständiger als unsere Kenntnisse über spektrale Änderungen, die den Lichtwechsel eventuell begleiten können, sind solche über Änderungen der Radialgeschwindigkeiten. Wenn wir von denjenigen Radialbewegungen absehen, die sich, wie bei den Verfinsterungsveränderlichen, auf reine Bahnbewegung eines Doppelsternsystems zurückführen lassen, so sind Messungen der Radialgeschwindigkeiten dazu geeignet, Aufschluß zu geben über eventuell vorhandene Bewegungen in den strahlenden Schichten der veränderlichen Sterne. Unterschiede hierin würden ebenfalls weittragende Möglichkeiten bieten, die veränderlichen Sterne in physikalisch homogene Gruppen einzureihen.

§ 4. Die verschiedenen Klassen veränderlicher Sterne. Mit Hilfe des kurz angeführten, oft sehr lückenhaften Beobachtungsmaterials, das sich im wesentlichen aus Lichtkurven, Spektren und Radialgeschwindigkeiten zusammensetzt, wurde von verschiedenen Autoren eine verschiedene Klassifikation der veränderlichen Sterne durchgeführt². Wir übergehen hier diese verschiedenen Arten der Einreihung und beschränken uns auf die Wiedergabe einer Einteilung, in der eine physikalisch homogene Gruppierung versucht wird, soweit dies heute schon auf Grund des vorhandenen Beobachtungsmaterials möglich ist. Dabei wollen wir gleich von vornherein die Verfinsterungsveränderlichen abtrennen; sie sollen auch im Folgenden nicht weiter behandelt werden, da sie zweckmäßiger im Zusammenhang mit Doppelsternsystemen betrachtet werden.

¹ ADAMS u. JOY: Popular Astr. 30, 103 (1922).

² Siehe Handbuch der Astrophysik 6, 59ff. (1928).

1. *Kurzperiodische Cepheiden*: RR Lyrae, ST Virginis. Ganz regelmäßiger Lichtwechsel, Temperaturwechsel, veränderliche Radialgeschwindigkeit, Periode kürzer als 1^d , Spektrum B—F.

2. *Klassische Cepheiden*: δ Cephei, η Aquilae, ζ Geminorum. Ganz regelmäßiger Lichtwechsel, Temperaturwechsel, veränderliche Radialgeschwindigkeit, $1^d < P < 40^d$, Spektrum F—K.

3. *RV Tauri-Sterne*: RV Tauri, R Sagittae. Halbregelmäßiger Lichtwechsel, Temperaturwechsel, veränderliche Radialgeschwindigkeit, $30^d < P < 80^d$, Spektrum G—M, sehr selten.

4. *Langperiodische Veränderliche*: α Ceti, χ Cygni. Regelmäßiger Lichtwechsel, Temperaturwechsel, veränderliche Radialgeschwindigkeit, $90^d < P < 600^d$, Spektrum K, M, N, R, S.

5. *Unregelmäßige Veränderliche*: X Herculis. Ganz unregelmäßiger Lichtwechsel, veränderliches Linienspektrum, geringe Radialgeschwindigkeitsänderungen, Spektrum K, M, N, R, Pec.

6. *R Coronae-Sterne*: R Coronae borealis. Lichtwechsel, Auftreten von Emissionslinien im Minimum, Absorptionsspektrum konstant (G, K, R, Pec.), Radialgeschwindigkeit aus Absorptionslinien konstant, sehr selten.

7. *U Geminorum-Sterne*: U Geminorum, SS Cygni. Unregelmäßiger Lichtwechsel, Auftreten von Emissionsbändern zur Zeit der Minima, Spektren sehr linienarm (frühe Typen?), Radialgeschwindigkeitsänderungen unbekannt, sehr selten.

8. *Nova-ähnliche Veränderliche*: T Pyxidis, RS Ophiuchi. Unregelmäßiger Lichtwechsel, Spektren Nova-ähnlich, Linienverschiebungen ebenfalls Nova-ähnlich, sehr selten.

9. *Neue Sterne*: Einmalige große Lichtzunahme, spektrale Änderungen, Linienverschiebungen.

Bei jeder Gruppe sind durch Stichworte einige charakteristische Eigenschaften angeführt, die bei der Mehrzahl der zur betreffenden Gruppe gehörenden Sterne nachgewiesen sind. Typische Lichtkurven von einzelnen angeführten Sternen findet man in dem oft zitierten Aufsatz von LUDENDORFF im Handbuch der Astrophysik, Bd. 6, wiedergegeben. Im Folgenden sollen die einzelnen Gruppen näher besprochen werden.

III. Kapitel.

Die δ Cephei-Sterne.

A. Allgemeine Gesetzmäßigkeiten bei δ Cephei-Sternen.

§ 1. Allgemeines über die Lichtkurven der δ Cephei-Sterne. a) *Form der Lichtkurven*. Das in letzter Zeit sehr stark angewachsene Material an visuellen und photographischen Lichtkurven von δ Cephei-Sternen macht es möglich, nach einer Abhängigkeit der Form der Lichtkurven von der

Periode zu suchen. Tatsächlich scheint eine solche Abhängigkeit zu bestehen, worauf LUDENDORFF¹ und HERTZSPRUNG² hingewiesen haben. Neu hinzugekommene Lichtkurven haben diesen Zusammenhang bisher bestätigt.

Die kurzperiodischen Cepheiden (Periode kleiner als 1 Tag) besitzen im Durchschnitt eine vom Minimum zum Maximum außerordentlich steil ansteigende Lichtkurve mit wesentlich flacherem Lichtabfall. Diese

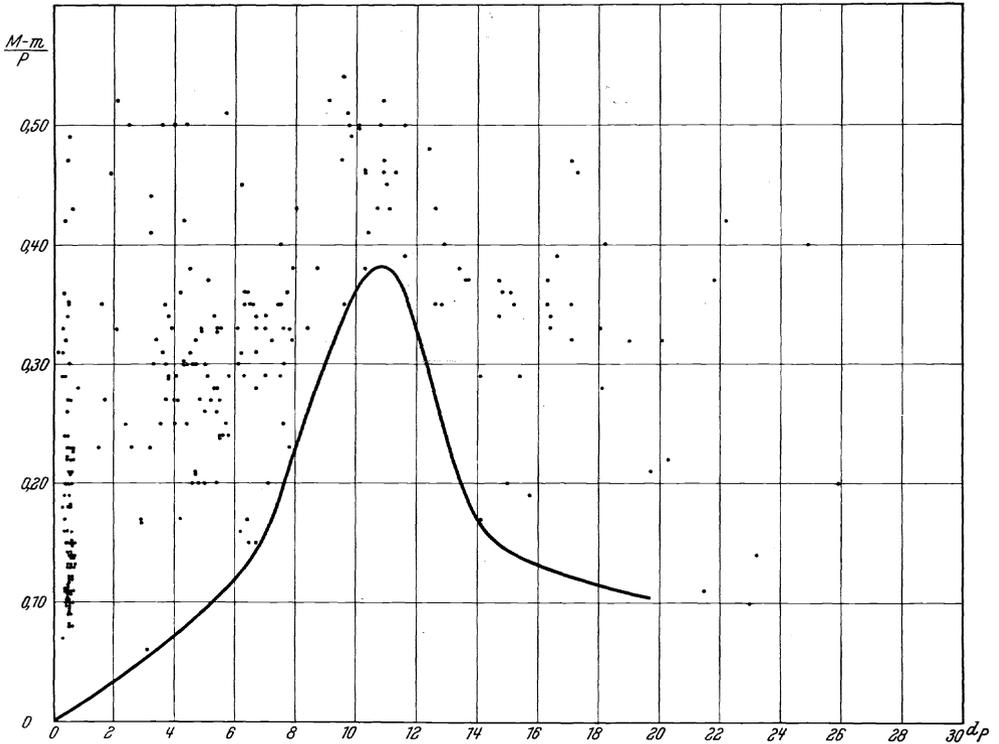


Abb. 1. Asymmetrie der Lichtkurven von δ Cephei-Sternen.

Asymmetrie zeigt sich im allgemeinen auch bei den klassischen Cepheiden mit Perioden, die kleiner sind als 9 Tage und dann wieder bei solchen mit Perioden, die größer sind als 14 Tage, während die Lichtkurven der δ Cephei-Sterne mit Perioden zwischen 9 und 13 Tagen sehr viel symmetrischer verlaufen. Die Asymmetrie der Lichtkurven kann am besten durch den Quotienten $\frac{M-m}{P}$ charakterisiert werden, wobei $M-m$ die Zeit des Helligkeitsanstieges vom Minimum bis zum Maximum und P die Periodenlänge bedeutet. In Abb. 1 sind diese Werte für 273 Cephei-

¹ Astr. Nachr. 209, 217 (1919).

² Bull. Astr. Inst. Netherlands 3, 115 (1926).

den mit Perioden kleiner als 30 Tage gegen die Periodenlänge aufgetragen. Das Material ist dem PRAGERSchen Katalog der veränderlichen Sterne für 1931 entnommen. Die beiden Sterne RS Ceti und SZ Tauri fehlen in der Abbildung, da für sie $\frac{M-m}{P}$ die Werte 0,70 und 0,64 hat.

Die möglichen Werte von $\frac{M-m}{P}$ sind zwischen zwei Grenzwerte eingeschlossen, wobei die obere Grenze unabhängig von der Periode zu sein scheint und ungefähr gleich 0,5 zu setzen ist. Denn nur eine verschwindend kleine Anzahl von δ Cephei-Sternen besitzt Lichtkurven, bei denen der Lichtanstieg länger dauert als der Lichtabfall. Die untere Grenze von $\frac{M-m}{P}$ ist dagegen eine deutliche Funktion der Periodenlänge und ist durch eine möglichst glatt verlaufende Kurve in Abb. 1 wiedergegeben. Die Sonderstellung der Sterne mit Perioden von 10—11 Tagen geht daraus deutlich hervor. Der mögliche Bereich von $\frac{M-m}{P}$ besitzt für diese Perioden ein ganz ausgesprochenes Minimum. In diesem Zusammenhang ist auch das Vorkommen von sekundären Wellen in den Lichtkurven der δ Cephei-Sterne bemerkenswert. Bei Sternen mit $P < 9^d$ wurde, wenn überhaupt, eine sekundäre Welle nur auf dem absteigenden Ast der Lichtkurve beobachtet. Bei Sternen mit $9^d < P < 12^d$ scheint die Welle, wenn eine solche überhaupt vorhanden ist, sehr nahe mit dem maximalen Licht zusammenzufallen, während endlich bei einzelnen Sternen mit $P > 12^d$ eine sekundäre Welle auch auf dem aufsteigenden Ast der Lichtkurve beobachtet wird¹. Auch in dieser Hinsicht scheinen die Sterne mit Perioden zwischen 10 und 11 Tagen eine Sonderstellung einzunehmen. Würde man also versuchen, aus der Form der Lichtkurve allein auf die Länge der Periode des Lichtwechsels zu schließen, so gelänge im allgemeinen keine eindeutige Zuordnung. Vielmehr läßt sich zu einer Lichtkurve eine wahrscheinlichste Periode kleiner als 10 Tage und eine solche größer als 10 Tage zuordnen. Welches die wirkliche Periode ist, läßt sich dann manchmal an Hand sekundärer Wellen entscheiden.

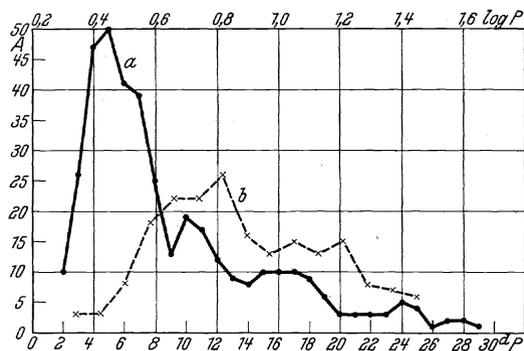
b) *Die Verteilung der Perioden.* Wir untersuchen hier zunächst die Verteilung der Perioden unter den klassischen δ Cephei-Sternen ($P > 1^d$). Wir legen dazu wieder PRAGERS Katalog der veränderlichen Sterne für 1931 zugrunde und zählen die Zahl der Cepheiden in gleich großen Periodenintervallen, wofür wir ein Intervall von 2 Tagen wählen. Tabelle 1 enthält das Ergebnis dieser Abzählung, das in Abb. 2 durch Kurve a graphisch dargestellt wird. Perioden von 5 Tagen kommen, wie man sieht, am häufigsten vor. Es ist vielleicht natürlicher, die Zahl der Cepheiden nicht für gleich lange Periodenintervalle, sondern für gleiche Intervalle von $\log P$ zu bestimmen. Dazu wurde das Intervall $\Delta \log P = \frac{\Delta P}{P} = 0,2$ gewählt

¹ Bull. Astr. Inst. Netherlands 3, 115 (1926).

Tabelle 1. Verteilung der Perioden unter den klassischen δ Cephei-Sternen.

Periodenintervall	Anzahl	Periodenintervall	Anzahl	Periodenintervall	Anzahl
1 ^d — 3 ^d	10	11 ^d — 13 ^d	12	21 ^d — 23 ^d	3
2 — 4	26	12 — 14	9	22 — 24	3
3 — 5	47	13 — 15	8	23 — 25	5
4 — 6	50	14 — 16	10	24 — 26	4
5 — 7	41	15 — 17	10	25 — 27	1
6 — 8	39	16 — 18	10	26 — 28	2
7 — 9	25	17 — 19	9	27 — 29	2
8 — 10	13	18 — 20	6	28 — 30	1
9 — 11	19	19 — 21	3		
10 — 12	17	20 — 22	3		

und die entsprechenden Anzahlen gegen $\log P$ aufgetragen. Die so entstehende Verteilung gibt Kurve b in Abb. 2 wieder. Die Verteilung nähert sich etwas mehr einer GAUSSSchen Fehlerkurve mit dem Maximum

Abb. 2. Die Verteilung der Perioden unter den klassischen δ Cephei-Sternen.

bei ungefähr $\log P = 1,0$, also $P = 10$ Tagen. Sie läßt sich aber nicht sehr befriedigend durch eine solche Fehlerkurve darstellen. Am besten würde eine Darstellung der beobachteten Verteilung durch Überlagerung zweier Fehlerkurven gelingen, die sich zwischen $\log P = 0,9$ und $\log P = 1,0$ überschneiden würden. Im Zusammenhang mit der eigenartigen Stellung von Cepheiden dieser Periodenlängen in Bezug auf die möglichen Formen der Lichtkurven scheint mir eine solche Darstellung durch zwei getrennte Verteilungen nicht unwesentlich zu sein.

Tabelle 2 enthält die Verteilung der Perioden unter 177 kurzperiodischen δ Cephei-Sternen ($P < 1^d$), ebenfalls unter Zugrundelegung des PRAGERSCHEN Katalogs für 1931. Sie ist in Abb. 3 durch Kurve a graphisch wiedergegeben und kann in befriedigender Weise durch eine einzige Fehlerkurve dargestellt werden. Die Verteilung über gleiche Intervalle von $\log P$ wurde ebenfalls bestimmt, wobei als Intervall der Wert $\Delta \log P = \frac{\Delta P}{P} = 0,2$ gewählt wurde. Die Verteilung wird in Abb. 3

Tabelle 2. Verteilung der Perioden unter den kurzperiodischen Cepheiden.

Periodenintervall	Anzahl	Periodenintervall	Anzahl
0,0—0,1	0	0,5—0,6	62
0,1—0,2	1	0,6—0,7	27
0,2—0,3	4	0,7—0,8	3
0,3—0,4	23	0,8—0,9	2
0,4—0,5	55	0,9—1,0	0

durch Kurve b wiedergegeben und läßt sich ebenfalls in befriedigender Weise durch eine einzige Fehlerkurve darstellen. Dies ist ein fundamentaler Unterschied zwischen der Gruppe der klassischen Cepheiden und der der kurzperiodischen Cepheiden. Während auf Grund des Verteilungsgesetzes der Perioden die letztere Gruppe homogen ist, trifft dies für die erstere nicht zu. Vielmehr scheint eine Teilung der klassischen Cepheiden in zwei Gruppen mit $P < 10^d$

und $P > 10^d$ die Verhältnisse besser zu beschreiben.

c) *Die Verteilung der Amplituden der Lichtkurven.* Das Verteilungsgesetz der Amplituden der Lichtkurven ist für eine Theorie der δ Cephei-Sterne von großer Bedeutung. Darauf hat kürzlich vor allem GERASIMOVICH¹ hingewiesen. Eine empirische Ableitung dieser Verteilung gestaltet sich besonders schwierig, da einmal ein homogenes

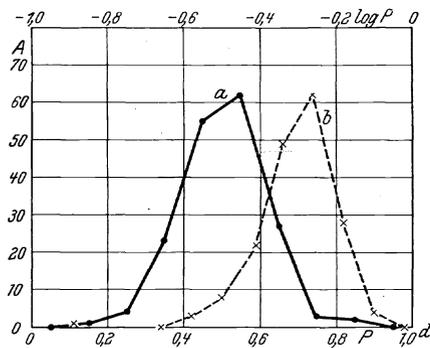


Abb. 3. Verteilung der Perioden unter den kurzperiodischen Cepheiden.

Beobachtungsmaterial, frei von Skalenfehlern, notwendig ist und das vorhandene Material stark durch Auswahl verfälscht sein wird, weil die Entdeckungsmöglichkeit stark mit wachsender Amplitude des Lichtwechsels zunimmt. Tabelle 3 enthält die beobachtete Verteilung der visuellen Amplituden unter den kurzperiodischen und den klassischen Cepheiden nach Fr. GÜSSOW². GERASIMOVICH hat die Verteilung der photographischen Amplituden von 76 klassischen Cepheiden näher untersucht. Er beschränkte sich dabei auf nur einwandfrei beobachtete Lichtkurven, bei denen der Fehler der Amplitude nicht größer als 0,1 sein dürfte. In Tabelle 4 ist die beobachtete und die unter Anbringung von Korrekturfaktoren wegen verschiedener Entdeckungswahrscheinlichkeit berechnete Verteilung für Cepheiden mit $P < 10^d$ wiedergegeben. Das wichtigste Resultat ist dabei, daß auch die unter plausiblen Annahmen über die Entdeckungswahrscheinlichkeit berechnete Verteilung

¹ Z. Astrophys. 2, 85 (1931).² Diss. Berlin 1924.

Tabelle 3. Beobachtete Verteilung der Amplituden unter den δ Cephei-Sternen.

Amplitude	Anzahl		Amplitude	Anzahl	
	$P < 1^d$	$P > 1^d$		$P < 1^d$	$P > 1^d$
$< 0^m,3$	0	1	$1^m,0$	9	9
0,3	0	4	1,1	5	5
0,4	1	3	1,2	5	4
0,5	2	9	1,3	1	5
0,6	4	8	1,4	0	2
0,7	4	13	1,5	5	4
0,8	3	16	1,6	1	0
0,9	7	6	$> 1,6$	0	0

Tabelle 4. Beobachtete und korrigierte Verteilung der photographischen Amplituden.

Mittlere photogr. Amplitude	Beobachtete Anzahl	Entdeckungswahrscheinlichkeit	Verbesserte Anzahl
$0^m,60$	2	0,12	24
0,87	8	0,27	32
1,10	16	0,38	44
1,27	14	0,44	33
1,43	4	0,49	9
1,56	3	0,52	7
1,69	1	0,55	3
1,80	0	0,57	0

ein Häufigkeitsmaximum aufweist und keineswegs monoton mit abnehmender Amplitude zunimmt.

§ 2. Die Verteilung der Cepheiden am Himmel. Die Lage kosmischer Objekte am Himmel bezieht man zweckmäßig auf den durch die Milchstraße definierten größten Kreis am Himmel und legt die Lage eines Objektes durch Angabe der galaktischen Länge und galaktischen Breite fest. Uns interessiert hier vor allem die Verteilung der Cepheiden in galaktischer Breite. Dabei zeigt sich abermals ein wesentlicher Unterschied zwischen klassischen und kurzperiodischen δ Cephei-Sternen. Tabelle 5

Tabelle 5. Verteilung der Cepheiden in galaktischer Breite.

Breite	Anzahl	
	klass. Ceph.	kurzper. Ceph.
$0^0 - 10^0$	95 ⁸	6
10 - 20	9	10
20 - 30	4	7
30 - 40	0	14
40 - 50	0	6
50 - 60	2	7
60 - 70	1	6
70 - 80	0	3
80 - 90	0	3

enthält die Verteilung von 112 klassischen und 62 kurzperiodischen Cepheiden nach galaktischer Breite. Die drei klassischen Cepheiden mit galaktischen Breiten größer als 50^0 sind die beiden noch wenig bekannten

Sterne *RS Ceti* (galaktische Breite = 52° , $P = 17^d,4$) und *RY Bootis* (galaktische Breite = 62° , $P = 9^d,01$), sowie der Stern mit besonderem Spektrum *W Virginis* (galaktische Breite = 58° , $P = 17^d,3$)¹. Während also die klassischen Cepheiden die Milchstraßenebene in ganz ausgesprochener Weise bevorzugen, sind die kurzperiodischen Cepheiden mehr oder weniger gleichmäßig über alle galaktischen Breiten verteilt.

§ 3. Die Bewegungen der δ Cephei-Sterne. Eine systematische Untersuchung der Bewegungsverhältnisse von Cepheiden wird zur Zeit am McCormick und am Mt Wilson Observatory durchgeführt und es ist zu hoffen, daß wir bald etwas mehr über dieses wichtige Gebiet wissen. Die ausführlichste Diskussion über die Eigenbewegungen (*EB*) der Cepheiden verdankt man R. E. WILSON², der zeigen konnte, daß die klassischen Cepheiden und die kurzperiodischen Cepheiden auch in Bezug auf die *EB* in zwei getrennte Gruppen zerfallen. Wir stellen die von ihm gefundenen mittleren Werte für die totale *EB* (μ_0), für die Komponente der *EB* im größten Kreis durch Sternort und Apex (ν_0) und für die Komponente der *EB* in der Richtung senkrecht zum Apex (τ_0) zusammen und zwar getrennt für die Gruppe der kurzperiodischen und der klassischen Cepheiden. Dabei beziehen sich die Werte der *EB* auf ein Zeitintervall von 100 Jahren. Die Zerlegung der *EB* in die beiden Komponenten ν und τ geschieht, um etwas aussagen zu können über das Verhältnis der wirklichen Sternbewegung zur reflektierten Sonnenbewegung. Spiegelt sich

Gruppe	Zahl	\bar{m}	μ_0	ν_0	τ_0
kurzp. Ceph. ($P < 1^d$)	19	9 ^m ,8	5 ^m ,65	+ 1 ^m ,69	+ 0 ^m ,79
klass. Ceph. ($P > 1^d$)	51	6,8	2,18	+ 1,32	- 0,09

bei einer Gruppe von Sternen im Mittel nur die Sonnenbewegung wider, so müssen sich die τ -Komponenten wie zufällige Fehler verhalten, d. h. ihr Mittelwert τ_0 müßte sehr nahe gleich Null sein. Wenn also τ_0 sehr klein ist relativ zu ν_0 , so können wir schließen, daß die gemessenen *EB* der Sterne in der Hauptsache aus einer parallaktischen Verschiebung bestehen. Dies trifft zu für die klassischen Cepheiden aber nicht für die kurzperiodischen. Die letzteren besitzen, was aus einer Analyse der Radialgeschwindigkeiten hervorgeht, außergewöhnlich große Bewegungen im Raum und gehören zur Gruppe von Sternen großer Geschwindigkeiten. Die folgenden Werte sind einer Arbeit von STRÖMBERG³ entnommen. Er fand aus Radialgeschwindigkeiten für 37 Cepheiden mit $P > 2^d$ als Geschwindigkeit der Sonne relativ zu dieser Gruppe von Sternen den Wert 11,5 km/sec, während die Sonnengeschwindigkeit relativ zu 26 Cepheiden mit $P < 0^d,7$ auf den Wert 109 km/sec ansteigt.

¹ LUDENDORFF: Handbuch der Astrophysik 6, 213 (1928).

² Astrophys. J. 35, 35 (1923).

³ Astrophys. J. 61, 363 (1925); MT WILSON Contr. 293.

Der sehr viel größere Wert von μ_0 für die kurzperiodischen Cepheiden im Vergleich zu den klassischen Cepheiden läßt sich im wesentlichen auf die viel größere Raumgeschwindigkeit der kurzperiodischen Cepheiden zurückführen. Bei gleicher absoluter Leuchtkraft und gleicher Raumgeschwindigkeit der Sterne beider Gruppen wäre, da eine Abnahme der mittleren scheinbaren Helligkeit um 3 Größenklassen eine Vergrößerung der mittleren Entfernung auf das Vierfache bedeutet, bei den kurzperiodischen Cepheiden der Wert $\mu_0 = 2'',18/4 = 0'',54$ zu erwarten. Nun zeigen die Radialgeschwindigkeiten, daß die mittlere räumliche Geschwindigkeit der kurzperiodischen Cepheiden das 9,5fache der Geschwindigkeit der klassischen Cepheiden beträgt. Bei gleicher Leuchtkraft aber verschiedener Raumgeschwindigkeit wäre für die kurzperiodischen Cepheiden daher der Wert $\mu_0 = 9.5 \times 0'',54 = 5'',1$ zu erwarten. Aus der guten Übereinstimmung mit dem beobachteten Wert $\mu_0 = 5'',6$ schließen wir, daß die mittlere Leuchtkraft der kurzperiodischen Cepheiden nicht sehr von derjenigen der klassischen Cepheiden verschieden sein kann, sondern daß der große Unterschied in μ_0 auf einen Unterschied in der räumlichen Geschwindigkeit zurückzuführen ist.

Der Umstand, daß sich in den *EB* der klassischen Cepheiden die Bewegung der Sonne im Raum widerspiegelt, ermöglicht es, eine mittlere Entfernung der klassischen Cepheiden anzugeben und damit eine absolute Leuchtkraft dieser Sterne abzuleiten. Dies ist dagegen nicht möglich für die kurzperiodischen Cepheiden, die eine Strombewegung im Raum zu besitzen scheinen.

§ 4. Die Perioden-Leuchtkraftkurve (PLk). Eine der fruchtbarsten Entdeckungen der Stellarastronomie war die von Miß LEAVITT gefundene Beziehung zwischen Periode und Leuchtkraft bei δ Cephei-Sternen¹. Ihre weitere Ausgestaltung und volle Ausnützung zum Studium des Baues des Sternsystems verdankt man in erster Linie SHAPLEY², dessen Arbeiten sich an eine Untersuchung HERTZSPRUNGS³ über die mittlere Parallaxe von δ Cephei-Sternen anschließen. Nachdem es gelungen war, auch in einzelnen Spiralnebeln δ Cephei-Sterne nachzuweisen, hat HUBBLE⁴ die PLk dazu benutzt, um zum ersten Male Entfernungen dieser Himmelsobjekte abzuleiten, die nicht mehr auf reiner Spekulation fußen. Unsere gesamte Kenntnis vom Aufbau des Sternsystems, wenn wir von der nächsten Umgebung der Sonne absehen, beruht letzten Endes auf der PLk, und es erscheint daher angebracht, etwas näher auf diese Beziehung einzugehen. Die Bestimmung der PLk geschieht zweckmäßig in zwei Schritten: a) die Festlegung ihres Verlaufs, b) die Bestimmung ihres Nullpunktes.

¹ Harvard Ann. 60, 105 (1908) und Harvard Circ. 173 (1912).

² SHAPLEY: Star Clusters, Harvard Monograph 2 (1930).

³ Astr. Nachr. 196, 201 (1913).

⁴ Astrophys. J. 69, 103 (1929); Mt Wilson Contr. 376.

a) Den historischen Ausgangspunkt und auch heute noch die beste Quelle zur Festlegung des *Verlaufs* der PLk bietet die kleine Magellansche Wolke. In dieser Sternwolke findet man eine große Zahl von δ Cephei-Sternen verschiedener Perioden ($-0,3 < \log P < +2,2$), und da die Entfernung der Wolke als groß angenommen werden kann gegenüber ihrer eigenen Ausdehnung, so sind die scheinbaren Größen der Cepheiden in der Wolke alle nur um eine additive Konstante, den Entfernungsmodulus, von den absoluten Größen (die auf die Entfernung 10 Parsek bezogen werden) verschieden. Wenn man die scheinbaren Größen der Cepheiden in der kleinen Magellanschen Wolke als Ordinaten gegen die Logarithmen ihrer Perioden als Abszissen aufträgt, so erhält man sofort den *Verlauf* der PLk. Dieser kann gesichert und verbessert werden durch

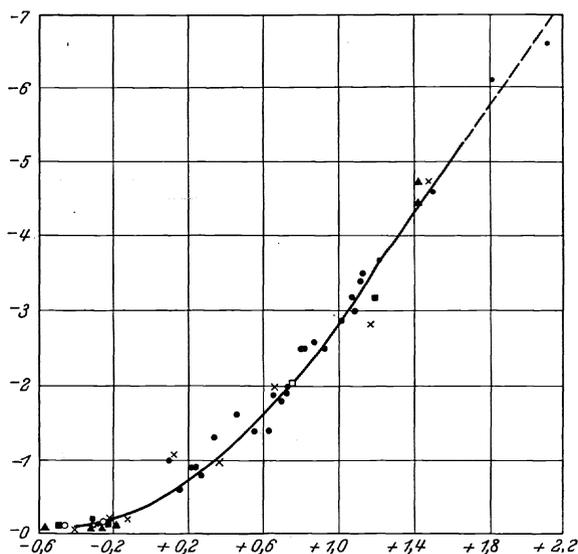


Abb. 4. Visuelle Perioden-Leuchtkraftkurve. (Nach SHAPLEY, Star Clusters, p. 129.)

Hinzunahme weiteren Materials von Cepheiden in anderen Sternsystemen, deren Ausdehnung gegenüber ihrer Entfernung vernachlässigt werden kann. In erster Linie kommen dazu kugelförmige Sternhaufen in Frage.

b) Sehr viel schwieriger gestaltet sich die Bestimmung des *Nullpunktes* der PLk. Den Weg hierzu hat HERTZSPRUNG¹ gewiesen, der zeigte, wie sich eine mittlere Parallaxe, also auch eine mittlere Leuchtkraft, für klassische Cepheiden, die im engeren Sternsystem vorkommen¹ ableiten läßt. Macht man noch die Voraussetzung, daß, wo wir auch Sterne mit δ Cephei-artigem Lichtwechsel beobachten, es sich immer um physikalisch vergleichbare Objekte handelt, so ist damit die Festlegung

¹ Astr. Nachr. 196, 201 (1913).

des Nullpunktes der PLk gegeben. Gegen diese letzte Hypothese sind mehrfach Einwände erhoben worden, indem darauf hingewiesen wurde, daß in verschiedenen Sternsystemen ganz verschiedene Arten von veränderlichen Sternen gefunden werden. So findet man z. B. im engeren Sternsystem alle Typen von veränderlichen Sternen. Das gleiche trifft zu für die Magellanschen Wolken. Dagegen findet man in Milchstraßenwolken vorwiegend langperiodische Veränderliche, in kugelförmigen Sternhaufen kurzperiodische Cepheiden usw. Wenn diese Ergebnisse auch zum Teil durch verschiedene Entdeckungswahrscheinlichkeit für die verschiedenen Typen von veränderlichen Sternen bedingt

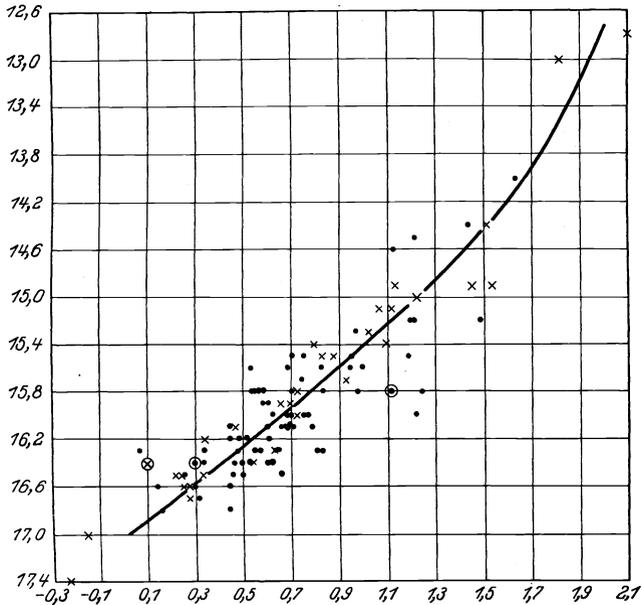


Abb. 5. Photographische Perioden-Leuchtkraftkurve für 106 δ Cephei-Sterne in der kleinen Magellanschen Wolke. (Nach SHAPLEY, Star Clusters p. 133.)

sein mögen, so besteht doch sicher ein systematischer Unterschied in ihrem Vorkommen in verschiedenen Sternsystemen. Daß diese Tatsache aber viel eher zugunsten der obigen Hypothese als dagegen spricht, werden wir später noch darlegen.

Abb. 4 gibt die visuelle PLk wieder, wie sie den ersten SHAPLEYschen Arbeiten über die Entfernungsbestimmung der kugelförmigen Sternhaufen zugrunde gelegt wurde. Da neuere photometrische Beobachtungen auf photographischem Wege angestellt werden, ist es zweckmäßiger, eine photographische PLk zu benutzen. Abb. 5 zeigt den Zusammenhang zwischen scheinbaren photographischen Größen und $\log P$ von 106 δ Cephei-Sternen in der kleinen Magellanschen Wolke, während Abb. 6 die von HUBBLE im Spiralnebel Messier 31 gefundene PLk

wiedergibt; sie stimmt mit der eingezeichneten SHAPLEYSchen Kurve für $\log P < 1,5$ gut überein. Abb. 7 enthält die schließlich von SHAPLEY angenommene photographische PLk. Ihr Verlauf ist in Tabelle 6

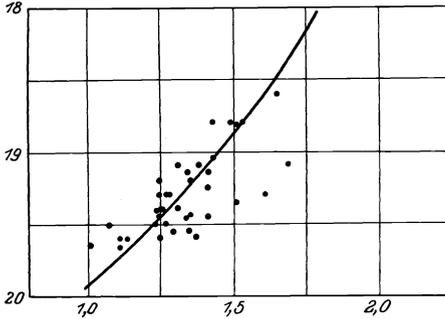


Abb. 6. Die von HUBBLE für Veränderliche im Spiralnebel M 31 gefundene photographische Perioden-Leuchtkraftkurve. (Nach SHAPLEY, Star Clusters p. 152.)

wiedergegeben. Der Nullpunkt der Kurve ist dabei um $+0^m,23$ verschoben gegenüber der ersten visuellen PLk. Trotzdem bleibt der Nullpunkt noch provisorisch und wenn eine weitere Korrektur nötig sein sollte, so kann sie erst nach Vollendung der an amerikanischen Sternwarten im Gange befindlichen Arbeiten über die EB galaktischer Cepheiden angebracht werden.

Der vorläufige Nullpunkt der PLk beruht im wesentlichen auf den EB von klassischen Cepheiden, für die $1^d < P < 10^d$ ist. Die Entfernungen der Kugelhaufen sind mit Hilfe der kurzperiodischen Cepheiden

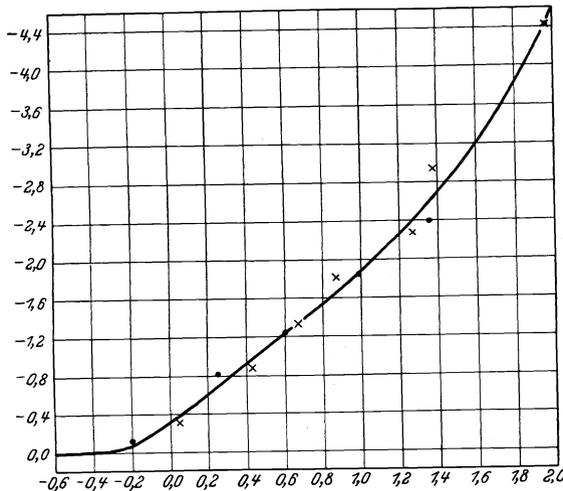


Abb. 7. Endgültig angenommene photographische Perioden-Leuchtkraftkurve. (Nach SHAPLEY, Star Clusters p. 135.)

($P < 1^d$) abgeleitet worden, diejenigen der Spiralnebel mit klassischen Cepheiden, für die $P > 10^d$ ist. In Anbetracht, daß manche Gründe für eine Dreiteilung der Cepheiden in Sterne mit $P < 1^d$, $1^d < P < 10^d$ und $P > 10^d$ sprechen, wird man es als unbefriedigend empfinden müssen, daß die Entfernungsbestimmung von Sternsystemen, wie den Kugel-

Tabelle 6. Die photographische Perioden-Leuchtkraftkurve.

log P	Abs. phot. Gr.	log P	Abs. phot. Gr.
-0,6	0 ^m ,00	+0,8	-1 ^m ,53
-0,4	0,00	+1,0	-1,89
-0,2	-0,07	+1,2	-2,26
0,0	-0,31	+1,4	-2,68
+0,2	-0,61	+1,6	-3,19
+0,4	-0,93	+1,8	-3,81
+0,6	-1,22	+2,0	-4,60

haufen und den Spiralnebeln, geeicht ist an Cepheiden, zu denen es in diesen Systemen keine gleichen Objekte gibt. Das einzige Band, das die drei Gruppen von Cepheiden zusammenhält, ist die für δ Cephei-Sterne der kleinen Magellanschen Wolke gefundene PLk und die im nächsten Paragraphen zu besprechende Perioden-Spektrenbeziehung.

§ 5. Die Perioden-Spektrenkurve (PSk). In physikalischer Hinsicht ebenso wichtig, für die Anwendung dagegen von wesentlich geringerer Bedeutung ist die bei periodischen Veränderlichen bestehende Beziehung zwischen Periode und Spektraltypus.

Die Aufstellung dieser Beziehung verdankt man SHAPLEY und Miß WALTON¹, die eine Bestimmung des mittleren Spektraltyps für 70 Cepheiden durchgeführt haben. Es ist

bemerkenswert, daß sich die RV Tauri-Sterne und die langperiodischen Veränderlichen an die für die δ Cephei-Sterne geltende Beziehung nach der Seite zunehmender Periode hin anschließen. In Abb. 8 ist die PSk graphisch wiedergegeben. Ihren numerischen Verlauf enthält Tabelle 7, wo in der letzten Spalte die Zahl der zu einem Mittelwert vereinigten Sterne angegeben ist.

Gruppe I umfaßt die δ Cephei-Sterne (kurzperiodische und klassische), Gruppe II die RV Tauri-Sterne und Gruppe III die langperiodischen Veränderlichen. Die durchschnittliche Streuung der δ Cephei-Sterne um die mittlere PSk beträgt 2,1 Spektraleinheiten; sie ist also relativ gering.

Die Periode des Lichtwechsels nimmt nicht nur innerhalb jeder Gruppe, sondern auch von einer Gruppe zur nächsten zu mit abnehmender effektiver Temperatur. Da aber die drei Gruppen von veränderlichen

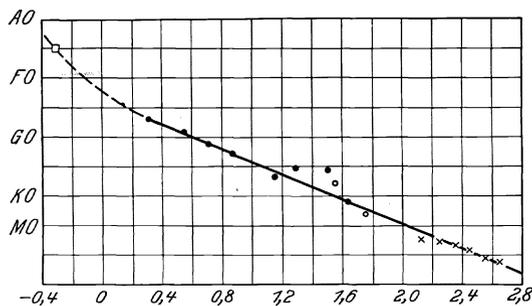


Abb. 8. Die Perioden-Spektrenkurve: □ Kurzperiodische Cepheiden, ● Klassische Cepheiden, ○ RV Tauri-Sterne und × langperiodische Veränderliche. (Nach SHAPLEY, Star Clusters p. 137.)

¹ Harvard Circ. 313 (1927).

Tabelle 7. Die Perioden-Spektrenkurve.

log <i>P</i>	Spektraltyp	Anzahl	log <i>P</i>	Spektraltyp	Anzahl
I			II		
-0,32	<i>A</i> 5,0	25	+ 1,56	<i>G</i> 8	5
+0,31	<i>F</i> 7	2	1,75	<i>K</i> 3	6
0,55	<i>F</i> 9,1	8	III		
0,71	<i>G</i> 1,1	12	2,13	<i>M</i> 2,4 <i>e</i>	26
0,87	<i>G</i> 2,9	18	2,25	<i>M</i> 2,9 <i>e</i>	27
1,15	<i>G</i> 6,8	6	2,35	<i>M</i> 3,3 <i>e</i>	65
1,29	<i>G</i> 5,3	9	2,45	<i>M</i> 4,1 <i>e</i>	102
1,50	<i>G</i> 5,7	5	2,55	<i>M</i> 5,4 <i>e</i>	113
1,63	<i>K</i> 1	2	2,65	<i>M</i> 6,1 <i>e</i>	46

Sternen sich nicht nur durch die Länge der Periode des Lichtwechsels unterscheiden, sondern auch durch Form und Regelmäßigkeit der Lichtkurven, sowie durch andere Besonderheiten, so enthält die PSK die wesentlich weiterreichende Aussage, daß im allgemeinen der Charakter des Lichtwechsels eines Sternes, wenn er überhaupt eine Periodizität aufweist, durch dessen effektive Temperatur weitgehend bestimmt ist. Bei Sternen, deren Lichtwechsel seiner Art nach nicht zum Spektrum des Sternes paßt, ist es angebracht, den Lichtwechsel eingehend zu untersuchen. Daß dadurch eine Reklassifikation eines veränderlichen Sternes nötig werden kann, zeigt das Beispiel von *SS Scuti*¹. Hier konnte TEN BRUGGENCATE zeigen, daß es sich nicht um einen wegen seines frühen Spektraltyps (*F8p*) abnormalen unregelmäßigen Veränderlichen, sondern um einen δ Cephei-Stern mit einer Periode von 3^d,7 handelt, in Übereinstimmung mit seinem Spektraltyp.

§ 6. Das Leuchtkraft-Spektraltypdiagramm. Wir wollen endlich die PLk und die PSk kombinieren, indem wir uns die einzelnen Cepheiden nach Leuchtkraft und Spektraltyp in einem Diagramm aufgetragen denken. In Abb. 9 wachsen die Temperaturen von rechts nach links, die Leuchtkräfte von unten nach oben. Die Gebiete, in denen in einem solchen Diagramm (RUSSELL-Diagramm) normale Sterne vorkommen, sind schematisch durch Schraffieren gekennzeichnet, wobei durch die Zahl der Schraffen in grober Weise die Häufigkeit des Vorkommens von Sternen angedeutet werden soll. Übergiganten ($M < 0^m_0$) konstanter Helligkeit, die unter den Sternen der Spektralklassen *A—M* vorkommen, sind nicht berücksichtigt worden. Die Sonne ($M = +5^m$, *Sp.* = *G* 0) ist durch einen Ring angegeben. Aus einer Kombination der PLk und PSk ergibt sich dann die in dem Diagramm eingezeichnete Kurve. Die an vier ihrer Punkte angeschriebenen Zahlen bedeuten die Logarithmen der zugehörigen Perioden. Die einzelnen δ Cephei-Sterne ordnen sich also längs dieser Kurve an und zwar die Sterne kurzer Periode bei kleiner Leuchtkraft und hoher Temperatur, die Sterne langer Periode bei großer

¹ Ann. Bosscha-Sternw. 2, C 45 (1928).

Leuchtkraft und tiefer Temperatur. Setzt man diese Beziehung nach der Seite zunehmender Perioden für die *RV Tauri*-Sterne und die langperiodischen Veränderlichen fort, so kann man sie folgendermaßen deuten: Ein Lichtwechsel vom Typus der δ Cephei-Sterne, *RV Tauri*-Sterne und langperiodischen Veränderlichen ist nur bei einer ganz bestimmten Kombination von Leuchtkraft (L) und Temperatur (T) möglich. Durch eine bestimmte Kombination von L und T ist der Charakter und die Periode des Lichtwechsels festgelegt. Eine *notwendige* Bedingung für die periodische Veränderlichkeit eines Sternes ist also, daß sein Bild-

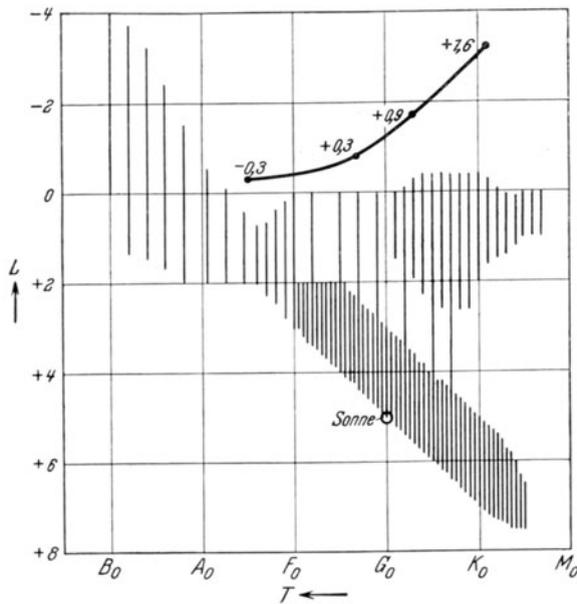


Abb. 9. Die Perioden-Leuchtkraft-Spektren-Beziehung.

punkt im RUSSELL-Diagramm in die Umgebung der Perioden-Leuchtkraft-Temperaturkurve (PLTk) fällt. Dies ist aber noch *keine hinreichende* Bedingung.

Wir können nun diese Beziehung durch Kombination mit dem empirischen Masse-Leuchtkraft-Gesetz¹, um dessen theoretische Begründung wir uns nicht zu kümmern brauchen, zu der folgenden Überlegung verwenden. Wir entnehmen der PLTk die zu einer bestimmten Periode gehörenden Werte von L und T . Mit Hilfe der L gewinnt man aus dem empirischen Masse-Leuchtkraft-Gesetz die Masse des Sternes. Aus L und T findet man mit Hilfe des als gültig angenommenen STEFAN-BOLTZMANNschen Gesetzes $L = \pi ac R^2 T^4$ den Radius R des Sternes.

¹ EDDINGTON: Der innere Aufbau der Sterne 176 (1928).

Dann läßt sich schließlich aus Masse und Radius die mittlere Dichte des Sternes berechnen, der einen Lichtwechsel mit der Periode P ausführt. Diese Rechnung ist von Miß PAYNE¹ für einzelne Veränderliche durchgeführt worden mit dem Ergebnis, daß zwischen Periode und mittlerer Dichte ρ eine Beziehung der Form

$$P^2 \propto 1/\rho$$

besteht. Wie genau diese Beziehung im einzelnen Fall erfüllt ist, zeigt Abb. 10, in der $\log P$ als Abszisse und $\log \rho$ als Ordinate aufgetragen ist. Leider ermöglicht diese Beziehung keine Aussage über den den δ Cephei-Lichtwechsel hervorrufenden physikalischen Vorgang. Denn jede dynamische Theorie führt auf eine solche Beziehung. In der Theorie der Gleichgewichtsfiguren rotierender Flüssigkeiten spielt der Ausdruck

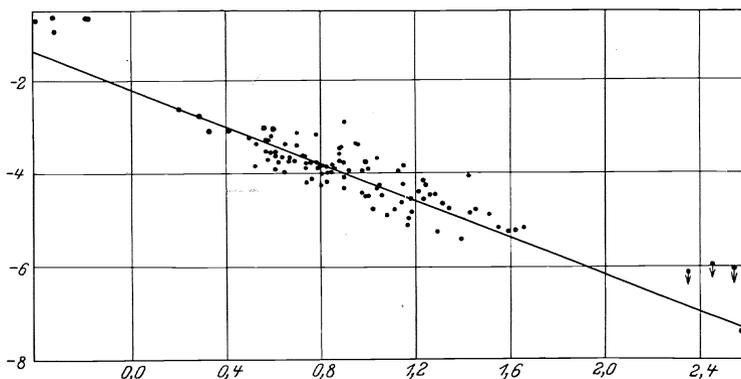


Abb. 10. Beziehung zwischen Periode und mittlerer Dichte bei veränderlichen Sternen.
(Nach PAYNE, Stars of High Luminosity, p. 219.)

$\omega^2/2\pi\rho$, wo ω die Winkelgeschwindigkeit der Rotation bedeutet, die entsprechende Rolle wie $P^2\rho$ bei freien Schwingungen einer Gaskugel. Die Form der PLTk läßt sich also durch jede dynamische Theorie der δ Cephei-Sterne erklären, nicht dagegen ihre besondere Lage im RUSSELL-Diagramm. Denn durch die mittlere Dichte allein sind keineswegs L und T gleichzeitig eindeutig bestimmt. Dieser Umstand spricht entschieden gegen eine Auffassung der δ Cephei-Sterne als Gleichgewichtsfiguren, die um einen säkular instabilen Zustand pulsieren. Vielmehr weist er darauf hin, daß das Problem der Cepheiden aufs engste verknüpft sein muß mit der Frage nach der Energieerzeugung im Innern der Sterne.

Wir haben noch die Verhältnisse bei den kurzperiodischen Cepheiden zu betrachten. Hier liegen die Verhältnisse sehr eigenartig insofern, als die absolute Leuchtkraft dieser Sterne für alle Perioden die gleiche ist und auch kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Spektraltyp und

¹ PAYNE: The Stars of High Luminosity, Harvard Monograph 3, 218 (1930).

Periode zu bestehen scheint. Die kurzperiodischen Cepheiden verteilen sich im RUSSELL-Diagramm unabhängig von der Periode über ein Gebiet, das zwischen den absoluten Größen $-0^m,5$ und $+0^m,5$ und den Spektraltypen B_0 und F_0 liegt. Mittelt man L und T von kurzperiodischen Cepheiden ein und derselben Periode, so sind diese Mittelwerte im Gegensatz zu den klassischen Cepheiden unabhängig von der Periode. L ist durch das empirische Masse-Leuchtkraft-Gesetz an die Masse gebunden, und aus L und T ergibt sich mit Hilfe des STEFAN-BOLTZMANNschen Gesetzes der Radius des Sternes. Man würde also schließen müssen, daß die Beziehung $P^2 \propto 1/\rho$ nicht mehr richtig ist für kurzperiodische Cepheiden. Vermutlich ist dies nicht statthaft, sondern die Diskrepanz wird auf Ursachen zurückzuführen sein, die mit der besonderen Lage dieser Sterne im RUSSELL-Diagramm an der Stelle, wo sich Riesen- und Zwerg-Ast überschneiden, zusammenhängen mögen.

Wir kommen nun nochmals zurück auf die Hypothese, die wir zur Bestimmung des Nullpunktes der PLk machen mußten, daß nämlich, wo wir auch Sterne mit δ Cephei-artigem Lichtwechsel beobachten, es sich immer um physikalisch vergleichbare Objekte handeln soll. Daß der Bildpunkt eines Sternes in die unmittelbare Umgebung der PLTk fällt, war eine notwendige, aber noch nicht hinreichende Bedingung eines δ Cephei-artigen Lichtwechsels. In der Umgebung der Sonne gibt es sogenannte Pseudo-Cepheiden, die nach L und T sehr wohl δ Cephei-Sterne sein könnten, aber trotzdem keinen Lichtwechsel zeigen. Ihre Zahl ist kleiner als die Zahl der bekannten δ Cephei-Sterne. Allerdings ist die Entdeckungsmöglichkeit eines δ Cephei-Sternes wesentlich größer als die eines unveränderlichen Übergiganten. Wir erhalten vielleicht ein einigermaßen statistisch richtiges Bild über die Wahrscheinlichkeit des Auftretens von δ Cephei-Lichtwechsel unter den Übergiganten mit geeignetem L und T , wenn wir die Zahl der Pseudo-Cepheiden im HENRY DRAPER Katalog vergleichen mit der Anzahl Cepheiden, die scheinbar heller sind als 8,5, denn bis zu dieser Größe ist der $H.D.C.$ ziemlich vollständig. Einerseits wird die so bestimmte Wahrscheinlichkeit zu groß sein, weil aus den Spektren der schwachen Sterne nur schwer auf große Leuchtkraft geschlossen werden kann, andererseits besitzen aber auch nicht alle Übergiganten die für δ Cephei-Lichtwechsel geeignete Leuchtkraft. Der $H.D.C.$ enthält 114 Pseudo-Cepheiden mit den Spektraltypen F_0 bis K_5^1 , und es gibt 42 δ Cephei-Sterne, die in den Helligkeitsbereich des $H.D.C.$ fallen. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Stern bei geeignetem L und T δ Cephei-artigen Lichtwechsel zeigt, kann also zu ungefähr $\frac{1}{3}$ angesetzt werden. Die obige Hypothese würde an Wahrscheinlichkeit verlieren, wenn in einem Sternsystem, etwa einem kugelförmigen Sternhaufen, eine große Zahl von Pseudo-Cepheiden gefunden würde, ohne

¹ PAYNE: Stars of High Luminosity 164 (1930).

daß darunter ungefähr ein Drittel veränderliche Helligkeit aufweisen würde. Nun gibt es in kugelförmigen Sternhaufen so gut wie gar keine Sterne, deren Bildpunkte in die unmittelbare Umgebung der PLTk für $P > 1^d$ fallen. D. h. das Fehlen von klassischen Cepheiden in kugelförmigen Sternhaufen ist eine Bestätigung der Hypothese. Dagegen treten kurzperiodische Cepheiden sehr häufig in kugelförmigen Sternhaufen auf. Aber dann enthält der Sternhaufen auch jedesmal eine große Zahl von pseudo-kurzperiodischen Cepheiden¹.

B. Der einzelne δ Cephei-Stern.

§ 7. **Bolometrische und mehr oder weniger monochromatische Lichtkurven.** Vom rein physikalischen Standpunkt aus wird man mit dem Studium der Helligkeitsschwankung der Gesamtstrahlung beginnen. Leider bietet dabei die Lichtschwäche der meisten Objekte eine bis jetzt unüberwindliche Schwierigkeit, so daß radiometrische Messungen bisher nur an den zwei hellsten Sternen, δ Cephei und η Aquilae ausgeführt werden konnten². Verallgemeinert man die für diese beiden Sterne erhaltenen Resultate, so kann man schließen, daß die Amplitude der Gesamtstrahlung nicht wesentlich kleiner ist, als die Amplitude der visuellen Strahlung.

Ein sehr viel ausgedehnteres Beobachtungsmaterial liegt dagegen vor über die Lichtschwankung von δ Cephei-Sternen in begrenzten Spektralbereichen. Da, wie SCHWARZSCHILD zuerst gezeigt hat, die Amplitude des Lichtwechsels im photographischen Licht größer ist als im visuellen Licht, so ist es unbedingt erforderlich, daß jeder Beobachter den Spektralbereich angibt, auf den sich seine Beobachtungen beziehen. Diese Regel ist leider, vor allem bei den älteren Beobachtungen, oft nicht eingehalten worden, so daß man gewisse Fragen, wie z. B. nach Veränderungen in den Lichtkurven der δ Cephei-Sterne, die sich meist nur durch Vergleich der Beobachtungen verschiedener Beobachter untersuchen lassen, nur mit Unsicherheit beantworten kann. Es ist deshalb am besten, monochromatische Lichtkurven zu bestimmen, aber auch hier stehen wir erst in den Anfängen eines große Möglichkeiten versprechenden Arbeitsgebietes.

Frl. Güssow³ hat für 32 Cepheiden einen Vergleich zwischen photographischer und visueller Amplitude durchgeführt. Sie fand dabei, daß im Mittel bei 11 kurzperiodischen Cepheiden die photographische Amplitude 1,33mal so groß ist als die visuelle, während bei 21 klassischen Cepheiden der Faktor 1,73 beträgt. Dieser Unterschied ist in erster Linie durch die Verschiedenheit des mittleren Spektraltyps bei kurz-

¹ TEN BRUGGENCATE: Seeliger Festschrift 50 (1924).

² PETTIT u. NICHOLSON: *Astrophys. J.* 68, 279 (1928); *Mt. Wilson Contr.* 369.

³ Diss. Berlin (1924).

periodischen und klassischen Cepheiden bedingt. Bei den einzelnen Cepheiden sind diese Werte recht verschieden, zum Teil wohl, weil das benutzte Beobachtungsmaterial natürlich nicht homogen ist in Bezug auf Skalenswert und die jeweils verglichenen Spektralbereiche.

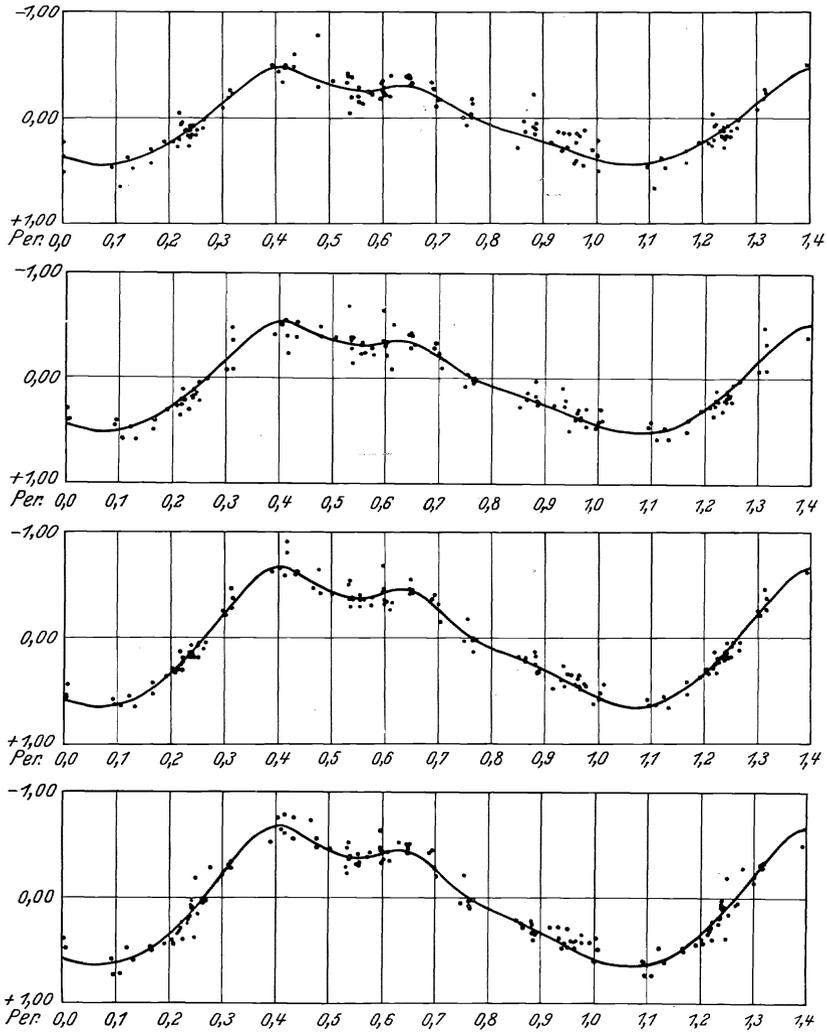


Abb. II. Monochromatische Lichtkurven von *S Sagittae*: λ 4620, λ 4470, λ 4220 und λ 4050.
(Nach GYLLENBERG, Lund Meddel. Serie 2, Nr 24, S. 24/25.)

Untersuchungen über monochromatische Lichtkurven liegen von GYLLENBERG¹ und TEN BRUGGENCATE² vor. In Abb. II sind vier der

¹ Lund Meddel. II, Nr 24 (1920).

² Ann. Boëscha-Sternw. 5, A I (1931).

monochromatischen Lichtkurven reproduziert, die GYLLENBERG für S Sagittae bestimmte. Das von ihm benutzte Beobachtungsmaterial bestand aus Objektivprismenaufnahmen, die am Astrophysikalischen Observatorium in Potsdam erhalten wurden. Die Spektren geringer Dis-

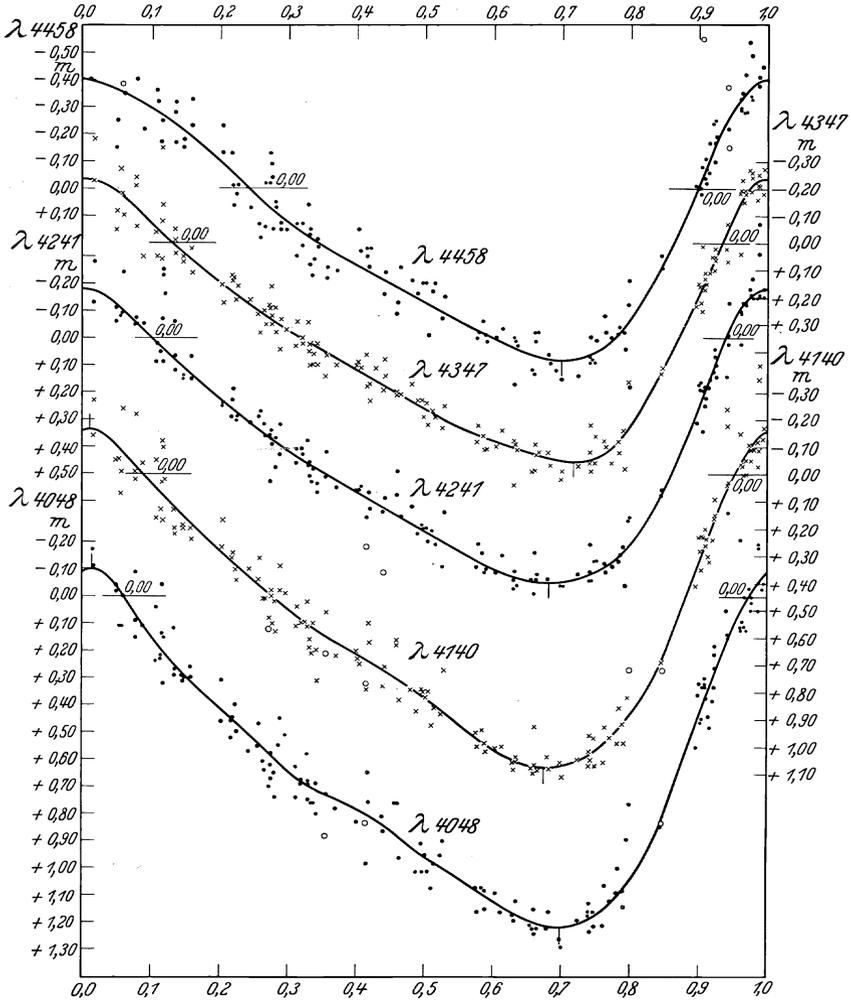


Abb. 12. Monochromatische Lichtkurven von Y Sagittarii. (Nach TEN BRUGGENCATE, Ann. v. d. Bosscha-Sterrenwacht 5, A 20, Tafel II.)

person wurden mit einem HARTMANN'Schen Mikrophotometer an einzelnen Stellen ausgemessen, und die Helligkeit von S Sagittae in diesen Wellenlängen relativ zu einem geeigneten benachbarten Vergleichssterne bestimmt. Die Abb. 12, 13 und 14 enthalten je 5 monochromatische Lichtkurven von Y Sagittarii, U Sagittarii und Y Ophiuchi, die von TEN

BRUGGENCATE aus Objektivprismenspektren, aufgenommen auf der Bosscha-Sternwarte in Lembang, gewonnen wurden. Die Spektren wurden mit einem ZEISSschen Registrierphotometer ausgemessen und die Helligkeit eines Cepheiden in verschiedenen Wellenlängen wieder relativ zu einem benachbarten Vergleichssterne festgelegt. Der Ver-

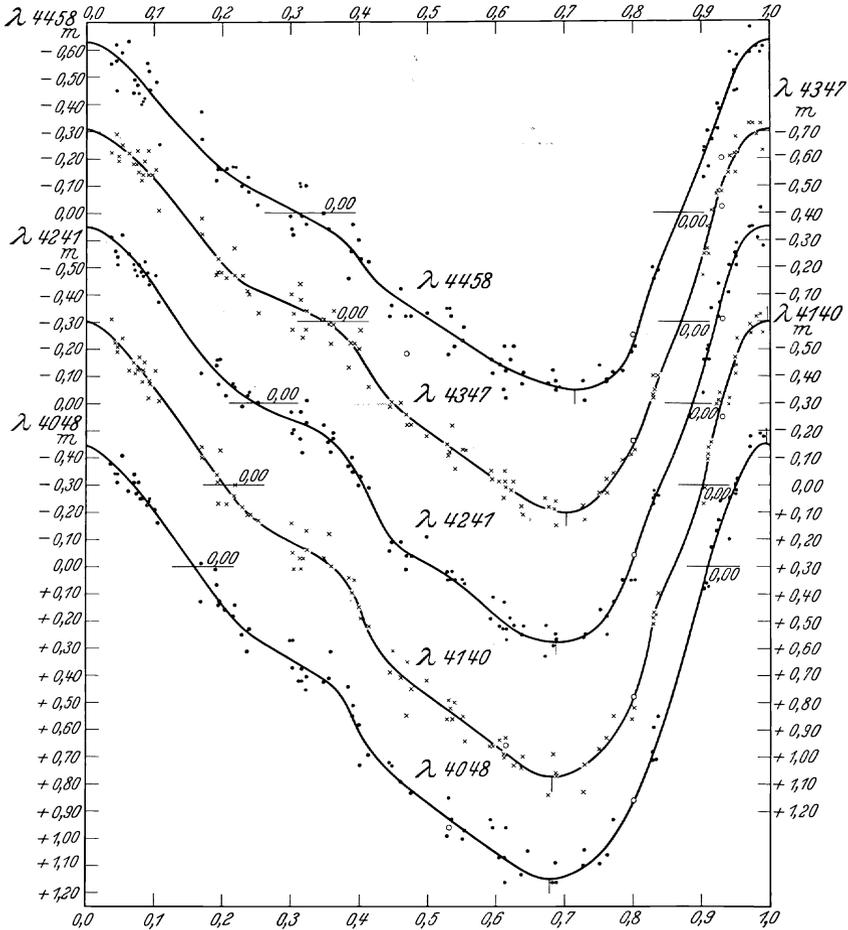


Abb. 13. Monochromatische Lichtkurven von *U* Sagittarii. (Nach TEN BRUGGENCATE, Ann. v. d. Bosscha-Sternwacht 5, A 30, Tafel III.)

gleich der für ein und denselben Cepheiden erhaltenen monochromatischen Lichtkurven zeigt bei allen vier Sternen, daß die Amplitude des Lichtwechsels zunimmt mit abnehmender Wellenlänge und bei einigen der Cepheiden, daß sich die Form der Lichtkurven mit der Wellenlänge ändern kann, und daß Phasenverschiebungen insbesondere zur Zeit des Lichtminimums zwischen den monochromatischen Lichtkurven auf-

treten können. Die Amplituden der zu verschiedenen Wellenlängen gehörenden Lichtkurven sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

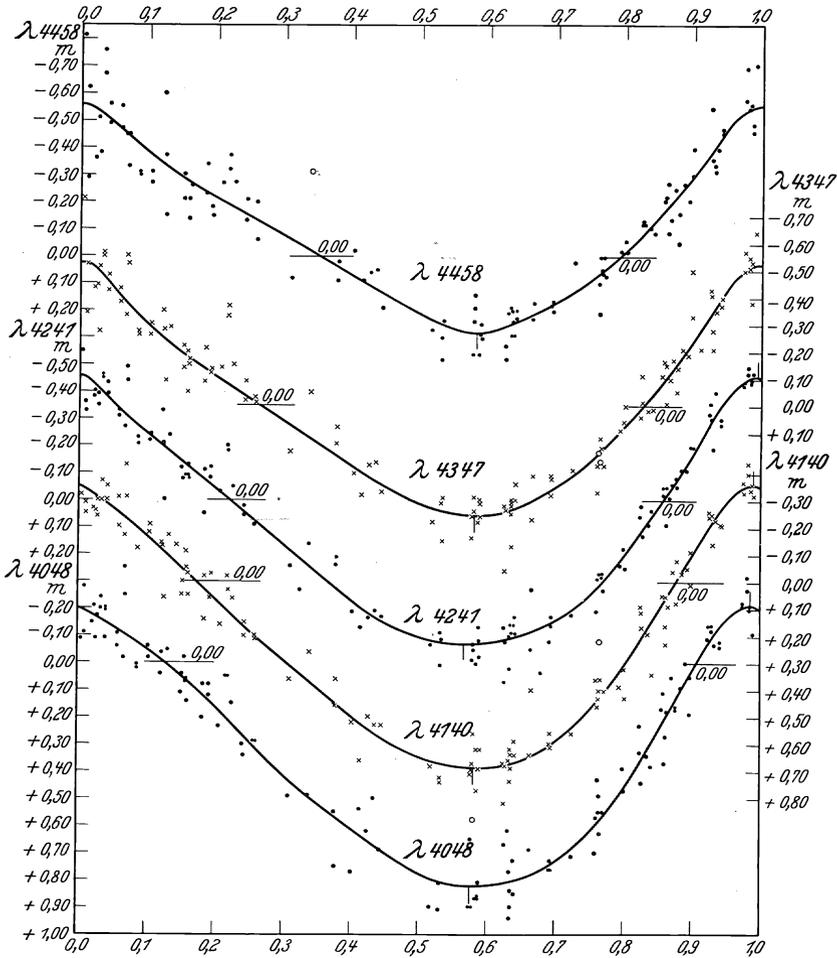


Abb. 14. Monochromatische Lichtkurven von γ Ophiuchi. (Nach TEN BRUGGENCATE, Ann. v. d. Bosscha-Sterrenwacht 5, A 40, Tafel IV.)

Tabelle 8. Amplituden der monochromatischen Lichtkurven.

λ	S Sge	λ	γ Sgr	U Sgr	γ Oph
4620	0 ^m .90	4458	1 ^m .03	1 ^m .28	0 ^m .84
4470	1,04	4347	1,03	1,40	0,92
4220	1,32	4241	1,08	1,52	0,99
4050	1,32	4140	1,23	1,67	1,04
		4048	1,31	1,60	1,03

§ 8. Temperatur- und Spektraltypänderungen. Aus den in § 7 zusammengestellten Beobachtungstatsachen folgt, daß δ Cephei-Sterne

nicht nur eine periodische Änderung in der Quantität, sondern auch in der Qualität der Strahlung aufweisen. Mit dem Lichtwechsel läuft also eine periodische Änderung der Temperatur der strahlenden Schicht parallel.

Ein grobes Maß für diese Temperaturschwankung liefert der Unterschied der Amplituden von visuellen und photographischen Lichtkurven, also die Schwankung im Farbenindex des Sternes. In Tabelle 9 sind für

Tabelle 9. Amplitude des Farbenindex.

Stern	P	$\bar{S} \tau$	A_{vis}	A_{FI}
XX Cyg	0,135	A 5	0 ^m 71	0 ^m 08
SS Cnc	0,37	—	1,10	0,54
RS Boo	0,38	A 4	0,85	0,67
XZ Cyg	0,47	A 3	1,04	0,58
SU Cas	1,95	F 5,5	0,33	0,14
RT Aur	3,73	F 8	0,80	0,35
SU Cyg	3,85	F 7	0,74	0,35
T Vul	4,44	F 8	0,71	0,40
δ Cep	5,37	G 0	0,61	0,49
Y Sgr	5,77	G 0	0,74	0,39
η Aql	7,18	G 2,5	0,51	0,42
U Vul	7,99	G 4	0,79	0,4
S Sge	8,38	G 2,5	0,50	0,53
TT Aql	13,75	G 6,5	0,83	0,54
X Cyg	16,39	G 4	0,69	0,47

einige δ Cephei-Sterne die beobachteten Schwankungen im Farbenindex zusammengestellt. Die zweite Spalte enthält die Periode des Lichtwechsels, die dritte Spalte den mittleren Spektraltypus, die vierte Spalte die Amplitude der visuellen Lichtkurve und die letzte Spalte die Amplitude des Farbenindex. Nach den Daten dieser Tabelle scheint keine Korrelation zwischen der Amplitude des visuellen Lichtwechsels und der Amplitude des Farbenindex zu bestehen. Es darf dabei jedoch nicht vergessen werden, daß in die Amplitude des Farbenindex große Unsicherheiten eingehen und eine Entscheidung über eine eventuell vorhandene Korrelation nur möglich ist, wenn man ein völlig homogenes Beobachtungsmaterial an visuellen und photographischen Lichtkurven zur Verfügung hat.

Viel bessere Werte für eine Temperaturschwankung erhält man, wenn man die Änderungen des Intensitätsverlaufes im kontinuierlichen Spektrum der δ Cephei-Sterne während des Lichtwechsels quantitativ verfolgt, wie dies GYLLENBERG und TEN BRUGGENCATE getan haben. Dazu setzen wir voraus, daß der Intensitätsverlauf in einem bestimmten Wellenlängenintervall ($4000 \text{ \AA} < \lambda < 5000 \text{ \AA}$) sich durch den Intensitätsverlauf schwarzer Strahlung bestimmter Temperatur approxi-

¹ PAYNE: Stars of High Luminosity 308 (1930) und, wenn nicht enthalten, LUDENDORFF: Handbuch der Astrophysik 6, 191 (1928).

mieren läßt. Wir vergleichen dann den Intensitätsverlauf zur Zeit des Maximums mit dem zur Zeit des Minimums und erhalten

$$\frac{i_{\max}}{i_{\min}} = \text{IO}^{0,4 \Delta m (1/\lambda)} = \frac{e^{c_2/\lambda T_{\min}} - 1}{e^{c_2/\lambda T_{\max}} - 1},$$

wo $\Delta m \left(\frac{1}{\lambda} \right)$ den Helligkeitsunterschied in Größenklassen zwischen Maximum und Minimum an der Stelle $1/\lambda$ bedeutet. Logarithmieren und Differenzieren nach $1/\lambda$ gibt

$$0,921 \frac{d \Delta m (1/\lambda)}{d (1/\lambda)} = \frac{c_2}{T_{\min}} \left(1 - e^{-c_2/\lambda T_{\min}} \right)^{-1} - \frac{c_2}{T_{\max}} \left(1 - e^{-c_2/\lambda T_{\max}} \right)^{-1}.$$

Da $\lambda < 0,5$, $T_{\max} < 7000^{\circ}$ ist, sieht man, daß mit $c_2 = 14300$ der Exponent $c_2/\lambda T$ stets größer ist als 4, so daß man mit genügender Näherung die Formel erhält

$$\frac{c_2}{T_{\min}} - \frac{c_2}{T_{\max}} = 0,921 \frac{d \Delta m (1/\lambda)}{d (1/\lambda)} = g (1/\lambda).$$

Die Bestimmung der Amplitude der Temperaturschwankung ist somit möglich, wenn man z. B. T_{\max} und den relativen Gradienten $g (1/\lambda)$ zwischen dem Intensitätsverlauf zur Zeit des Lichtmaximums und zur Zeit des Lichtminimums kennt.

GYLLENBERG schließt aus dem Spektraltyp von *S Sagittae* zur Zeit maximaler Helligkeit (*F 4*) auf die Temperatur und setzt diese gleich 5700° . Den Gradienten bestimmt er aus den monochromatischen Lichtkurven $\lambda 4050$ und $\lambda 4470$. Man erhält also

$$\frac{c_2}{T_{\min}} - \frac{c_2}{T_{\max}} = \frac{1,32 - 1,04}{2,472 - 2,238} \times 0,921 = + 1,10.$$

Wird $T_{\max} = 5700^{\circ}$ gesetzt, so ergibt sich $T_{\min} = 3970^{\circ}$, also eine Amplitude der Temperatur von 1700° .

TEN BRUGGENCATE bestimmte die zu verschiedenen Phasen gehörenden Temperaturen der von ihm untersuchten Veränderlichen durch

Tabelle 10.
Temperaturschwankung
von δ Cephei-Sternen.

Stern	A_{phot}	A_T
S Sge	1,39	1700 ⁰
Y Oph	0,97	1500
Y Sgr	1,14	2000
U Sgr	1,47	2700

Ableitung eines Gradienten zwischen der Intensitätsverteilung im Spektrum der Veränderlichen und im Spektrum eines Vergleichssterne vom Spektraltypus *A 0*, dessen Intensitätsverteilung im Bereich $\lambda 4040 \leq \lambda \leq \lambda 4460$ der Verteilung schwarzer Strahlung der Temperatur von 10000° sehr nahe entspricht. Die Bestimmung dieser Gradienten geschah mit Hilfe der fünf monochromatischen Lichtkurven und nicht nur aus zwei, wie

¹ Die GYLLENBERGSche Rechnung in Lund Meddel. II, Nr 24 ist durch einen Rechenfehler entstellt. Der Winkelkoeffizient $+0,882$ auf S. 23 ist noch mit HERTZSPRUNGS Amplitude 1,39 zu multiplizieren.

bei GYLLENBERG. Die Resultate sind in Tabelle 10 zusammengestellt. Die wichtige Frage nach einer Korrelation von A_T und A_{phot} oder A_{vis} kann erst durch Vervollständigung des Beobachtungsmaterials entschieden werden. Daneben liegen für einige Cepheiden noch kolorimetrisch bestimmte Temperaturen von HOPMANN und radiometrisch bestimmte Temperaturen von PETTIT und NICHOLSON vor. Das gesamte zur Zeit bekannte empirische Material an maximalen und minimalen Temperaturen von δ Cephei-Sternen ist in Tabelle 11 zusammengestellt.

Tabelle 11. Maximale und minimale Temperaturen von Cepheiden.

Stern	Maxim. Temp.	Minim. Temp.	Quelle	Spektraltyp
δ Cep	6700	4780	<i>k</i> , AN 226, 1	F 4 — G 6
δ Cep	6200	4580	<i>r</i> , MWC 369	F 4 — G 6
η Aql	5240	3960	<i>k</i> , AN 222, 1	F 2 — G 9
η Aql	4950	3900	<i>r</i> , MWC 369	F 2 — G 9
<i>T</i> Vul	4670	3290	<i>k</i> , AN 221, 337	F 5 — G 1
SU Cas	6400	5110	<i>k</i> , AN 226, 1	F 2 — F 9
S Sge	5700	3970	<i>g</i> , Lund Medd. II, 24	F 8 — G 7
Y Oph	5300	3800	<i>g</i> , Ann. Bosscha 5, A 1	F 8 — G 5
Y Sgr	5600	3600	<i>g</i> , " " "	F 5 — G 5
U Sgr	6200	3500	<i>g</i> , " " "	F 8 — K 0

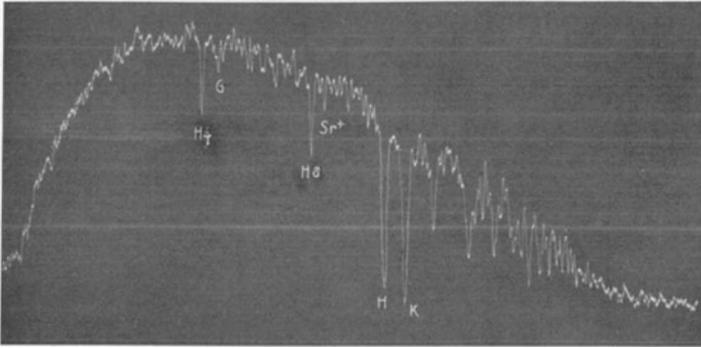
In der vierten Spalte bedeutet *k* kolorimetrische, *r* radiometrische und *g* Gradienten-Messungen. Die letzte Spalte gibt die von SHAPLEY auf Harvard-Platten geschätzten extremen Spektraltypen der Sterne an. Es sei hier noch darauf hingewiesen, daß die angegebenen Temperaturen im Durchschnitt bedeutend niedriger sind (rund 500°) als die Temperaturen von normalen Riesen der entsprechenden Spektraltypen. Besonders groß ist dieser Unterschied bei einigen Minimumstemperaturen, wie vor allem bei *T* Vul, dessen minimale Temperatur von nur 3290° kaum bei vernünftigen Dichten in der Sternatmosphäre mit dem Spektraltyp G 1 verträglich sein dürfte. Die für die Spektraltypen im Durchschnitt tiefen Temperaturen der δ Cephei-Sterne lassen auf geringe mittlere Dichten der Atmosphären schließen. Die Cepheiden sind also typische Über гигантен.

Wir kommen zu einer weiteren Festlegung der Temperatur, nämlich durch den Spektraltyp, der aufs engste mit dem Ionisationsgrad in der Sternatmosphäre zusammenhängt. Hier tritt aber insofern eine Komplikation auf, als die Intensität von Spektrallinien nicht nur von der Temperatur der umkehrenden Schicht, sondern auch von ihrer Dichte abhängt und diese ist in den Sternatmosphären periodisch veränderlich und zwar mit der gleichen Periode, die der Lichtwechsel aufweist.

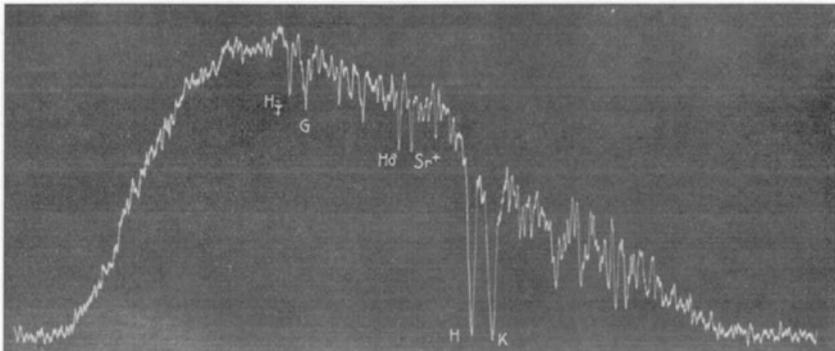
Über die Änderungen des Linienspektrums während des Lichtwechsels ist, von einigen vorläufigen Versuchen von Miß PAYNE¹ abgesehen, noch

¹ PAYNE: The Stars of High Luminosity 194ff. (1930).

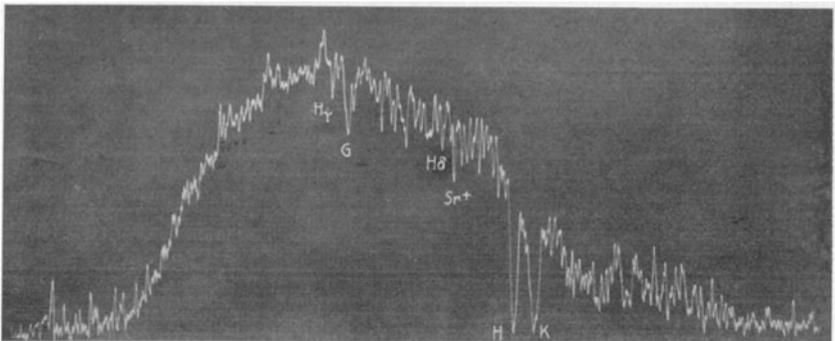
nichts quantitatives bekannt. Eine qualitative Illustration dieser Änderungen gibt Abb. 15, in der drei von TEN BRUGGENCATE mit dem ZEISS-
schen Registrierphotometer der Göttinger Sternwarte erhaltene Re-



a



b



c

Abb. 15. Registrierkurven von Objektivprismenspektren von γ Sagittarii: a Maximale Helligkeit, b Mittlere Helligkeit, c Minimale Helligkeit. (Nach TEN BRUGGENCATE, Ann. v. d. Bosscha-Sternwacht 5, A 14, Tafel I.)

gisterkurven von Spektren von γ Sagittarii, die zur Zeit des Lichtmaximums, bei mittlerer Helligkeit und zur Zeit des Lichtminimums aufgenommen worden waren, wiedergegeben sind. Die auffallendsten Änderungen in dem gemessenen Spektralbereich bestehen in einer Intensitätsänderung der Wasserstofflinien $H\gamma$ und $H\delta$, sowie der G -Bande, die Resonanzbande des CH -Moleküls ist. Daneben ist noch die intensive Linie bei $\lambda 4077$ zu nennen, weil sie durch Vergleich mit $H\delta$ ein besonders gutes Bild über die Intensitätsänderung von $H\delta$ liefert. Die Linie gehört dem Normalzustand des Sr^+ -Atoms an, ist aber in den Spektren der δ Cephei-Sterne durch eine intensive Blende unbekanntes Ursprungs überdeckt. Dies schließt man aus dem Umstand, daß das Intensitätsverhältnis der Sr^+ -Dublettlinien $\lambda 4215:\lambda 4077$ in den Spektren der Cepheiden ungefähr 1:6 beträgt, während es in der Sonne nach den ROWLANDSchen Intensitäten den Wert 3:4 hat. Es ist einleuchtend, daß eine Schätzung des Spektraltyps zum großen Teil durch diese wesentlichen Merkmale bestimmt wird. Wie die letzte Spalte von Tabelle 11 zeigt, gehört zum Lichtmaximum ein früherer Spektraltyp als zum Lichtminimum.

§ 9. Die Radialgeschwindigkeitskurven von δ Cephei-Sternen. Die Linien in den Spektren der δ Cephei-Sterne zeigen periodische Ver-

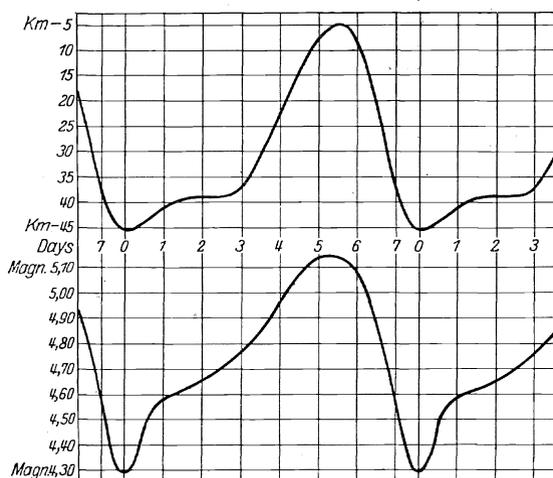


Abb. 16. Radialgeschwindigkeits- und Lichtkurve von γ Sagittarii. (Nach R. H. CURTISS, Lick Bull. 3, 167.)

schiebungen, die die gleiche Periode, wie der Lichtwechsel besitzen und als Dopplereffekte zu deuten sind. Das Charakteristische der Radialgeschwindigkeitskurven ist, daß sie, wie Abb. 16 zeigt, im allgemeinen exakte Spiegelbilder der Lichtkurven darstellen. Als Bahnbewegung eines Doppelsternsystems lassen sich die Radialgeschwindigkeitskurven jedoch nicht ohne große Schwierigkeiten deuten. Diese bestehen vor

allem in Folgendem. Charakterisiert man die Radialgeschwindigkeitskurven durch die gewöhnlichen elliptischen Bahnelemente (P die Periode des Umlaufs in Tagen, ω den Abstand des Periastrons vom Knoten, e die Exzentrizität der Bahn, K die halbe Gesamtamplitude der Radialgeschwindigkeiten, i die Neigung der Bahn, a die große Halbachse und γ die Radialgeschwindigkeit des Schwerpunkts), wie dies in Tabelle 12,

Tabelle 12.
Radialgeschwindigkeitskurven von δ Cephei-Sternen.

Stern	P	T in Grad	γ ($\frac{\text{km}}{\text{sec}}$)	K ($\frac{\text{km}}{\text{sec}}$)	ω in Grad	e	δR (10^6 km)	R (10^6 km)	$\delta R/R$
z Car	35,52	4400	+ 4,1	18,9	99	0,36	8,59	145	0,059
T Mon	27,01	4100	+ 32	25	—	—	10,30	142	0,073
RU Cam	22,17	4000	- 23,9	14,9	322	0,32	4,30	159	0,021
Y Oph	17,12	5050	- 5,1	7,7	202	0,16	1,79	59	0,031
X Cyg	16,38	4300	+ 9,3	28,0	101	0,25	6,12	86	0,071
ζ Gem	10,15	4900	+ 6,8	13,2	333	0,22	1,80	43	0,042
z Pav	9,09	4900	+ 36,5	15,5	87	0,49	1,69	39	0,042
S Sge	8,38	5150	var	15,1	53	0,34	1,63	33	0,044
U Vul	7,99	4300	- 11,7	18,8	58	0,45	1,84	52	0,035
W Gem	7,91	4700	- 0,7	16,7	72	0,53	1,54	38	0,041
W Sgr	7,59	5750	- 28,6	19,5	70	0,32	1,93	24	0,081
η Aql	7,18	5500	- 14,2	20,6	69	0,49	1,77	25	0,070
U Aql	7,02	4500	- 7,0	20,8	60	0,40	1,84	33	0,056
X Sgr	7,01	5250	- 13,5	15,2	94	0,40	1,33	28	0,048
Y Sgr	5,77	5050	- 5,9	20,6	74	0,42	1,35	27	0,050
δ Cep	5,37	5550	- 16,8	19,7	85	0,48	1,27	20	0,063
T Vul	4,43	5750	- 1,4	17,6	104	0,44	0,966	17	0,058
α UMi	3,97	5250	- 11,5	3,0	80	0,13	0,165	20	0,008
SU Cyg	3,84	6450	- 35,8	14,1	108	0,31	0,709	12	0,059
RT Aur	3,73	5950	+ 21,4	18,0	95	0,37	0,856	14	0,062
R Tra	3,39	4900	- 18,9	16,0	58	0,17	0,735	21	0,035
SZ Tau	3,15	5850	- 3,1	10,9	77	0,24	0,460	13	0,034
DT Cyg	2,50	5400	- 0,5	7,5	—	0	0,258	14	0,018
TU Cas	2,14	5800	- 22,2	18	—	—	0,340	11,3	0,030
SU Cas	1,95	6350	- 7,0	11,0	—	0	0,295	9,2	0,032
RR Lyr	0,57	7800	- 68,3	22,1	111	0,26	0,167	4,3	0,039

die eine Zusammenstellung aller bekannten Radialgeschwindigkeitskurven gibt, getan ist, so zeigt sich, a) daß bei den Cepheiden die ω keineswegs über alle Quadranten gleichmäßig verteilt sind, sondern im allgemeinen Werte in der Nähe von 90° bevorzugen, b) daß im Gegensatz zu den gewöhnlichen spektroskopischen Doppelsternen kurzer Periode die Exzentrizitäten im Durchschnitt recht groß sind und c) daß, wenn wir nicht sehr kleine Massen für die δ Cephei-Sterne annehmen wollen (was wegen des Übergigantencharakters unmöglich erscheint) die großen Halbachsen der Bahnen der Begleiter in vielen Fällen kleiner werden wie die Radien der Hauptsterne. Wir werden im Folgenden deshalb auch eine Doppelsternhypothese für die δ Cephei-Sterne nicht weiter in Betracht ziehen, sondern vielmehr die veränderliche Radialgeschwindigkeit als eine Pulsation der Sternatmosphäre um einen Gleichgewichtszustand auffassen.

In der siebenten Spalte von Tabelle 12 ist das Element $a \cdot \sin i$ der spektroskopischen Bahn unter der Bezeichnung δR angegeben. Bei einem radial symmetrisch pulsierenden Stern ist dies (da bei Cepheiden die ω im allgemeinen nahe bei 90° liegen) nichts anderes als die halbe Amplitude der Pulsation, die wir in 10^6 km als Einheit ausdrücken. Bei den beiden Veränderlichen T Mon und TU Cas wurde δR durch Integration der Radialgeschwindigkeitskurve erhalten. Mit Hilfe der bolometrischen absoluten Leuchtkraft L und der effektiven Temperatur T (die für die Mehrzahl der Sterne der EDDINGTONSchen Tabelle entnommen wurde¹) läßt sich der Radius der Cepheiden durch Vergleich mit der Sonne unter Benutzung des STEFAN-BOLTZMANNschen Gesetzes in Kilometer ausrechnen. Man hat

$$\log R/R_\odot = 0,2 (m_\odot - m) - 2 \cdot \log T/T_\odot.$$

Für die Sonne ist $m_\odot = +4^m,85$, $T_\odot = 5740^\circ$ und $R_\odot = 6,95 \times 10^5$ km. Die in der Reduktion der photographischen oder visuellen absoluten Leuchtkräfte, die SHAPLEYS PLK entnommen werden können, auf bolometrische absolute Leuchtkräfte mit Hilfe der mittleren effektiven Temperatur steckenden Unsicherheiten, sowie die Unsicherheit im Nullpunkt der PLK werden die Größenordnung der Radien nicht beeinflussen. Aus dem Ausdruck für $\log \frac{R}{R_\odot}$ sieht man, daß eine Unsicherheit von einer Größenklasse in den bolometrischen Größen der δ Cephei-Sterne die Radien um den Faktor 1,58 ändert. Die vorletzte Spalte von Tabelle 12 gibt die mit Hilfe der ursprünglichen SHAPLEYSchen PLK berechneten Radien. Die letzte Spalte enthält die daraus folgende halbe relative Pulsationsamplitude. Der aus den 26 Sternen gebildete Mittelwert aller $\frac{\delta R}{R}$ ist 0,046. Sollten die absoluten Leuchtkräfte systematisch um eine Größenklasse schwächer sein, so würde $\frac{\delta R}{R} = 0,074$ werden. D. h. die relativen Pulsationsamplituden sind stets, wenn wir den absoluten Größen einen ziemlichen Spielraum lassen, klein.

§ 10. Beziehungen zwischen Licht-, Temperatur- und Radialgeschwindigkeitskurve². Von grundlegender Bedeutung für alle Untersuchungen über den physikalischen Zustand der δ Cephei-Sterne sind die Phasenbeziehungen zwischen der Licht-, Temperatur- und Radialgeschwindigkeitskurve. Bedeuten L und l die Phasen maximaler und minimaler Leuchtkraft, T und t die Phasen maximaler und minimaler Temperatur, V_a und V_e die Phasen maximaler Geschwindigkeit der Annäherung und Entfernung der Atmosphäre, K und E die Phasen

¹ EDDINGTON: Der innere Aufbau der Sterne 221 (1928).

² Siehe auch BAADE: Hamburger Mitt. 6, Nr 29 (1928).

maximaler Kompression und maximaler Expansion des Sternes, so gelten die Phasenbeziehungen

$$L = T = V_a; \quad l = t = V_e; \quad \frac{L-l}{2} = \frac{T-t}{2} = K; \quad \frac{l-L}{2} = \frac{t-T}{2} = E.$$

Leuchtkraft und Temperatur sind also in Phase mit der Geschwindigkeit der pulsierenden Atmosphäre. In Abb. 17 und 18 sind die Ver-

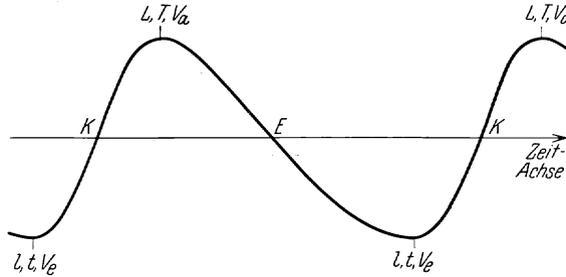


Abb. 17. Phasenbeziehung zwischen Leuchtkraft, Temperatur und Radialgeschwindigkeit.

hältnisse graphisch wiedergegeben. Abb. 17 enthält eine schematisch gezeichnete Lichtkurve, bei der an den betreffenden Stellen die Momente

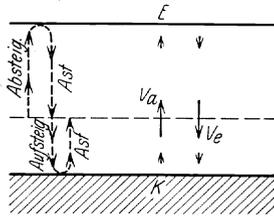


Abb. 18. Phasenbeziehung zwischen Leuchtkraft, Temperatur und Radialgeschwindigkeit in der pulsierenden Sternatmosphäre.

maximaler und minimaler Temperatur, die Phasen V_a und V_e , sowie K und E angegeben sind. Abb. 18 gibt die Grenzen der Sternatmosphäre zur Zeit maximaler Kompression und maximaler Expansion schematisch wieder, wobei die Pulsationsgeschwindigkeit durch Pfeile angedeutet ist und auch der Weg, den die Atmosphäre während des Lichtanstiegs und während des Lichtabfalls zurücklegt, angegeben ist. Die physikalischen Verhältnisse in der Atmosphäre eines Cepheiden lassen sich bei radial symmetrischen Pulsationen um einen Gleichgewichtszustand durch die folgende Übersicht grob charakterisieren:

Phase des Lichtwechsels	Temperatur	Dichte	Radius des Sternes
Maximum	Maximum	Mittel	Mittel
Mitte absteigend	Mittel	Minimum	Maximum
Minimum	Minimum	Mittel	Mittel
Mitte aufsteigend	Mittel	Maximum	Minimum

Die Phasenbeziehungen sind im allgemeinen recht genau erfüllt. Wir vergleichen nun, soweit das notwendige Beobachtungsmaterial vorliegt,

a) die Lichtkurven und Temperaturkurven. Wir haben zu bedenken, daß der Lichtwechsel der Cepheiden aus zwei sich überlagernden Effekten

besteht, einem reinen Temperaturlichtwechsel und einem Pulsationslichtwechsel, der durch periodische Änderungen in der Größe der Oberfläche verursacht wird. Dieser letztere ist klein im Vergleich zum Temperaturlichtwechsel, was daraus folgt, daß Maximum und Minimum der Lichtkurve zusammenfallen mit Maximum und Minimum der Temperaturkurve und nicht mit maximaler und minimaler Dimension des Sternes. Setzt man das STEFAN-BOLTZMANNsche Gesetz als gültig voraus, so folgt aus ihm durch logarithmische Differentiation sofort, daß sich Temperatur- und Pulsationslichtwechsel additiv zusammensetzen, wenn man in Größenklassen rechnet:

$$\Delta m = -2,17 \frac{\delta R}{R} - 4,35 \frac{\delta T}{T}.$$

Dabei wollen wir unter Δm die Abweichung von der mittleren Helligkeit, unter δR die Abweichung vom mittleren Radius und unter δT die Abweichung von der mittleren Temperatur verstehen. Um den reinen Temperaturlichtwechsel zu erhalten, hat man Δm bei jeder Phase um die mit der Phase variable Größe $+2,17 \frac{\delta R}{R}$ zu korrigieren. $+2,17 \frac{\delta R}{R}$ hat seinen maximalen negativen Betrag im Moment maximaler Kompression und seinen maximalen positiven Betrag im Moment maximaler Expansion. Es verschwindet für die Phasen, die zu der mittleren Dimension des Sternes gehören. Bei der bei δ Cephei-Sternen auftretenden Art der Asymmetrie besitzt der Stern seine mittlere Dimension kurz *nach* der Phase maximaler Leuchtkraft und kurz *vor* der Phase minimaler Leuchtkraft. Wir nennen die Phasen mittlerer Dimension M_1 und M_2 . Die Temperaturlichtkurve ergibt sich dann aus der beobachteten Lichtkurve dadurch, daß die Punkte zwischen M_1 und M_2 nach kleineren Helligkeiten, diejenigen zwischen M_2 und M_1 nach größeren Helligkeiten verschoben werden. Da im Mittel aus 26 Sternen $\frac{\delta R}{R} = 0,046$ ist, so dürfte die Amplitude der Pulsationslichtkurve (A_p) im Durchschnitt ungefähr $0^m,20$ betragen. Dies stellt wahrscheinlich einen Minimalwert dar, da die berechneten Radien der Cepheiden eher kleiner als größer angenommen werden müssen. Wir werden die Verhältnisse vielleicht am besten charakterisieren, wenn wir annehmen, daß $0,046 \leq \frac{\delta R}{R} \leq 0,074$ und demnach $0^m,20 \leq A_p \leq 0^m,30$ ist.

REESINCK¹ und TEN BRUGGENCATE² fanden bei δ Cephei, γ Sagittarii, U Sagittarii und Y Ophiuchi, daß diese Cepheiden in jedem Punkt des aufsteigenden Astes der beobachteten Lichtkurve eine gleiche oder aber höhere Temperatur besitzen, als in Punkten korrespondierender Helligkeit auf dem absteigenden Ast. Dabei wurde die Temperatur aus dem Verlauf des kontinuierlichen Spektrums bestimmt. Fragt man umgekehrt

¹ Diss. Amsterdam 1926.

² Ann. Bosscha-Sternw. 5, A 1 (1931).

nach den beobachteten Helligkeiten der Cepheiden, die zu gleichen Temperaturen auf dem absteigenden und aufsteigenden Ast der Temperaturkurve gehören, so findet man, daß zu jedem Punkt auf dem aufsteigenden Ast eine gleiche oder kleinere Helligkeit gehört, als zu den Punkten korrespondierender Temperatur auf dem absteigenden Ast. Die Helligkeitsunterschiede in korrespondierenden Punkten sind nicht groß und sicher stets kleiner als $0^m,2$. Wird nun aus der beobachteten Lichtkurve die eigentliche Temperaturlichtkurve abgeleitet, so werden die beobachteten Helligkeiten, die zu den Punkten auf dem aufsteigenden Ast der Temperaturkurve gehören, vergrößert, während die Helligkeiten, die zu den Punkten auf dem absteigenden Ast gehören, entsprechend verkleinert werden. Dadurch findet nicht nur ein Ausgleich der beobachteten Differenz statt, sondern man wird im allgemeinen, weil die

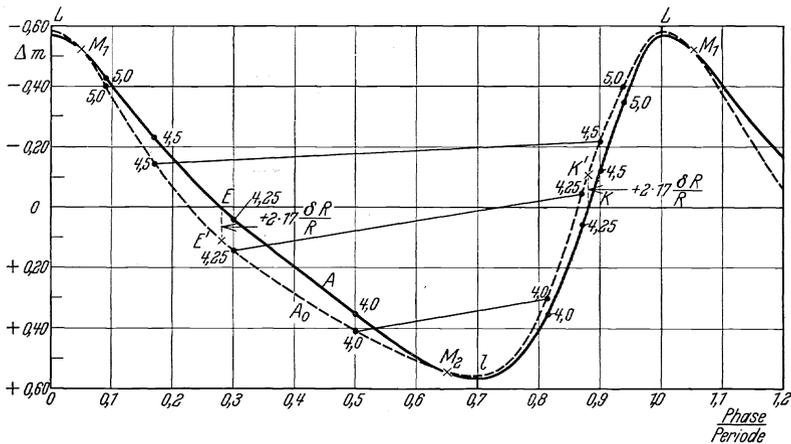


Abb. 19. Beobachtete Lichtkurve (A) und genäherte Temperaturlichtkurve (A_0) von Y Sagittarii.

Amplitude der Pulsationslichtkurve im Durchschnitt zwischen $0^m,2$ und $0^m,3$ liegen wird, erwarten dürfen, daß die obige Beziehung zwischen beobachteter Lichtkurve und Temperaturkurve umgekehrt wird, wenn man Temperaturlichtkurve und Temperaturkurve vergleicht. Es wird dann jedem Punkt auf dem absteigenden Ast der Temperaturkurve eine kleinere Temperaturhelligkeit entsprechen als den Punkten korrespondierender Temperatur auf dem aufsteigenden Ast. In Abb. 19 sind diese Verhältnisse für den Fall von Y Sagittarii qualitativ illustriert. Die ausgezogene Kurve A stellt den beobachteten mittleren photographischen Lichtwechsel ($4050 \text{ \AA} \cong \lambda \cong 4460 \text{ \AA}$) des Cepheiden dar. Die gestrichelte Kurve A_0 ist die Temperaturlichtkurve, die aus der beobachteten Lichtkurve durch Elimination des Pulsationslichtwechsels entsteht. Dazu wurde als halbe relative Pulsationsamplitude von Y Sagittarii der Wert $\frac{\delta R}{R} = 0,05$ angenommen. Die halbe Amplitude

des Pulsationslichtwechsels beträgt dann $0^m 1$, was sehr wahrscheinlich einen Minimalwert darstellt. $M_1 - L = l - M_2$ wurden durch rohe Schätzung bestimmt. Dieses Verfahren genügt, um einen qualitativen Überblick über die Verhältnisse zu erhalten, da der Wert von $\frac{\delta R}{R}$ durch die Unsicherheit in R doch nicht sehr genau festgelegt ist. Die an die Kurven A und A_0 angeschriebenen Zahlen bedeuten die von TEN BRUGGENCATE für die entsprechenden Phasen gefundenen Farbtemperaturen. Während zu jedem Punkt auf dem absteigenden Ast der Temperaturkurve eine gleiche oder größere beobachtete Helligkeit von Y Sagittarii gehört, als zu den korrespondierenden Punkten auf dem aufsteigenden Ast, ist das Verhältnis bei der Temperaturhelligkeit genau umgekehrt. Dies geht aus der Neigung der geraden Linien hervor, die Punkte gleicher Temperatur miteinander verbinden. Die größte Diskrepanz tritt in der Umgebung maximaler Kompression und maximaler Expansion auf. Entsprechende Verhältnisse lassen sich bei U Sagittarii und Y Ophiuchi feststellen. Offenbar ist damit gezeigt, daß die vom Pulsationslichtwechsel befreite photographische Helligkeit von δ Cephei-Sternen im allgemeinen keine reine Funktion der Farbtemperatur allein sein kann.

Wir können Licht- und Temperaturkurve noch auf eine andere Weise miteinander vergleichen. Da durch Elimination des Pulsationslichtwechsels die maximale und minimale Helligkeit eines Cepheiden mit großer Annäherung um den gleichen Betrag vergrößert wird und der Pulsationslichtwechsel klein ist im Vergleich zum Temperaturlichtwechsel, so stimmt die Amplitude der Temperaturlichtkurve mit der Amplitude der beobachteten Lichtkurve überein. Setzt man die Gültigkeit des STEFAN-BOLTZMANNschen Gesetzes voraus, so muß die Amplitude der bolometrischen Lichtkurve eindeutig durch die Amplitude der Temperaturkurve bestimmt sein, wenn die benutzten Temperaturen die wirklichen Temperaturen der strahlenden Schicht angeben. Wir wollen lieber umgekehrt vorgehen und aus der Amplitude der Lichtkurve die Amplitude der Temperaturschwankung bestimmen. Wir benutzen die visuellen Amplituden und haben dabei zu bedenken, daß die so erhaltenen Temperaturschwankungen Maximalwerte darstellen, weil die eigentlich zu benutzenden Amplituden der bolometrischen Lichtkurven stets etwas kleiner sind als die visuellen Amplituden. Für die in Tabelle 9 angeführten Sterne erhält man mit Hilfe der Formel

$$\frac{\delta T}{T} = \frac{\Delta m}{4,35}$$

die in Spalte 2 von Tabelle 13 angegebenen maximalen relativen Temperaturschwankungen. Wir ordnen nun dem mittleren Spektraltypus eine bestimmte Temperatur zu, wie das EDDINGTON¹ getan hat, nämlich

¹ EDDINGTON: Der innere Aufbau der Sterne 221 (1928).

dem Typus Go die Temperatur 4900° und einem Zuwachs von $\frac{1}{10}$. Spektralklasse den Zuwachs von 0,014 im Logarithmus der Temperatur. Diese Temperaturen sind in Spalte 3 von Tabelle 13 angegeben. Es entspricht also dem Typus A0 die Temperatur 9300°, F0 \approx 6800°, G0 \approx 4900° und K0 \approx 3500°. Damit erhält man dann die in der

Tabelle 13. Maximale Temperaturschwankungen.

Stern	$\delta T/T$	\bar{T} in °	δT in °
XX Cyg	0,16	7900	1300
RS Boo	0,20	8100	1600
XZ Cyg	0,24	8500	2000
SU Cas	0,08	5600	450
RT Aur	0,18	5200	940
SU Cyg	0,17	5400	920
T Vul	0,16	5100	820
δ Cep	0,14	4900	690
Y Sgr	0,17	4900	830
η Aql	0,12	4600	550
U Vul	0,18	4300	770
S Sge	0,11	4600	510
TT Aql	0,19	4000	760
X Cyg	0,16	4300	690

letzten Spalte von Tabelle 13 angegebenen Werte der Temperaturschwankung δT . Wir vergleichen sie mit den in Tabelle 9 angegebenen Amplituden der Farbenindizes. Bedenkt man, daß sich der Farbenindex von Spektralklasse zu Spektralklasse um $0^m,4$ ändert, so ist ersichtlich, daß, mit Ausnahme der drei kurzperiodischen δ Cephei-Sterne, die aus den Amplituden der visuellen Lichtkurven folgenden Temperaturschwankun-

gen viel zu klein sind, um die beobachteten Schwankungen im Farbenindex zu erklären.

TEN BRUGGENCATE¹ hat auf etwas andere Weise diese Diskrepanz bei Y Sagittarii, U Sagittarii und Y Ophiuchi hervorgehoben. Er benutzte die von ihm bestimmte maximale und minimale Farbtemperatur der Sterne, um mit Hilfe des PLANCKSchen Strahlungsgesetzes die zu erwartende Amplitude des Lichtwechsels im photographischen Gebiet ($4000 \text{ \AA} \leq \lambda \leq 4500 \text{ \AA}$) zu berechnen und verglich diese mit der Amplitude der von ihm beobachteten photographischen Lichtkurve, die zum gleichen Spektralgebiet gehört. Die Resultate enthält Tabelle 14. Die Differenzen Δ zeigen besonders deutlich die Diskrepanz zwischen Beobachtung und Rechnung.

Tabelle 14. Differenz zwischen beobachteter und berechneter Amplitude.

Stern	T_{\max} in °	T_{\min} in °	A_{ber}	A_{beob}	Δ
Y Sgr	5600	3600	3 ^m ,64	1 ^m ,14	+ 2 ^m ,50
U Sgr	6200	3500	4,55	1,47	+ 3,08
Y Oph	5300	3800	2,75	0,97	+ 1,78

b) *Spektraltypus und Temperatur.* Was quantitative Untersuchungen angeht, so ist das Material über Intensitätsänderungen einzelner Spektrallinien während des Lichtwechsels sehr viel spärlicher, so daß über Ände-

¹ Ann. Bosscha-Sternw. 5, A 1 (1931).

rungen des Linienspektrums nur mehr oder weniger qualitative Resultate vorliegen. Die Verhältnisse sind hier besonders interessant, weil sich das Linienspektrum eines Sternes mit Temperatur und Dichte ändert, diese beiden Größen aber eine Phasenverschiebung von $\frac{1}{4}$ Periode aufweisen. Da aber auch hier die Hauptänderungen Temperatureffekte sind, so handelt es sich bei den für das Verständnis der physikalischen Vorgänge in der pulsierenden Sternatmosphäre besonders wichtigen Unterschieden zwischen aufsteigendem und absteigendem Ast um Effekte zweiter Ordnung verglichen mit den Temperatureffekten, deren genaue Bestimmung sehr viel schwieriger ist.

Wir teilen die hier vorliegenden Untersuchungen in zwei Gruppen, in solche, die den Ionisationsgrad in den Sternatmosphären verfolgen und in solche, die sich auf das Studium der Intensitätsänderungen der auffallendsten Linien ($H\gamma$, $H\delta$, G) beschränken. Zur ersten Gruppe gehören Arbeiten von PANNEKOEK und REESINCK¹. Insbesondere findet REESINCK² bei δ Cephei, daß der Ionisationsgrad bei gleicher Temperatur größer ist auf dem absteigenden Ast der Temperaturkurve, als auf dem aufsteigenden Ast. Dabei wurde die Temperatur und der Ionisationsgrad aus den beiden von PANNEKOEK und REESINCK in ihrer ersten Arbeit eingeführten Spektralparametern p und q bestimmt. Da die Phase maximaler Expansion auf den absteigenden Ast, diejenige maximaler Kompression auf den aufsteigenden Ast der Temperaturkurve fällt, die Punkte des absteigenden Astes also zu kleineren Dichten gehören als diejenigen des aufsteigenden Astes, so ist dieser Unterschied im Ionisationsgrad gut verständlich. HENROTEAU und Miß DOUGLAS³ haben die Intensitätsänderungen einzelner Linien geschätzt und fanden sehr große Streuungen um mittlere Kurven, so daß Effekte zweiter Ordnung nicht festgestellt werden können. Es bedarf dazu, wie es scheint, genauer photometrischer Messungen der Totalabsorption der einzelnen Linien. Erwähnt sei in diesem Zusammenhang noch, daß Miß PAYNE bei δ Cephei für das Intensitätsverhältnis von Ca^+ zu Ca ein ausgesprochenes Maximum auf der Mitte des absteigenden Astes der Lichtkurve findet⁴, das trotz der Unsicherheit der Messungen von den intensiven Ca^+ -Linien H und K reell zu sein scheint. Es spricht jedenfalls für den Befund REESINCKs, daß der Ionisationsgrad auf dem absteigenden Ast größer ist als auf dem aufsteigenden Ast.

Arbeiten, die die Änderungen des Spektraltyps schlechtweg während des Lichtwechsels verfolgen, müssen zur zweiten Gruppe von Untersuchungen gerechnet werden. Denn Spektraltypschätzungen werden naturgemäß stark beeinflußt durch das Verhalten der auffallendsten

¹ Bull. Astr. Inst. Netherlands 3, 47 (1926).

² Bull. Astr. Inst. Netherlands 4, 42 (1927).

³ Publ. Dominion Obs. Ottawa 9, 163 (1929).

⁴ PAYNE: The Stars of High Luminosity 212 (1930).

Linien in den Sternspektren. Der geschätzte früheste Spektraltypus eines Cepheiden fällt nun in der Regel kurz vor das Lichtmaximum, der späteste kurz vor das Lichtminimum. Abb. 20 gibt die von SHAPLEY bei *SU Cygni* gefundenen spektralen Änderungen wieder. Entsprechende Ergebnisse fand TIERCY bei *SU Cas*, *T Vul*, *X Sgr*, *S Sge* und *W Sgr*¹. Die beobachtete Lichtkurve enthält aber noch den Pulsationslichtwechsel. Wird dieser eliminiert, so entsprechen die Punkte des aufsteigenden Astes der beobachteten Lichtkurve größeren Temperaturhelligkeiten als die korrespondierenden Punkte des absteigenden Astes. Die Verschiebung erfolgt also in der Richtung, daß ein Ausgleich der Spektraltypdifferenz in entsprechenden Punkten der Lichtkurve stattfindet, wenn man von der beobachteten Lichtkurve zur Temperaturlichtkurve übergeht. Da jedoch nichts genaueres über die Größe des Pulsationslichtwechsels bekannt ist, außer, daß er wahrscheinlich zwischen den

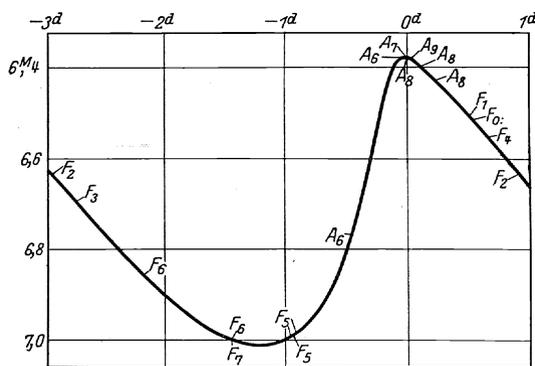


Abb. 20. Spektraltypänderungen bei *SU Cygni* nach SHAPLEY.

Grenzen $0^m,2$ und $0^m,3$ liegen dürfte, so läßt sich auch nichts weiteres darüber aussagen, ob nun zu gleicher Temperaturhelligkeit auch gleiche Spektraltypen gehören. Untersuchungen von Miß PAYNE² bei δ Cephei zeigen, daß die Intensität der Balmer Linien $H\gamma$ und $H\delta$ größer ist auf dem aufsteigenden Ast der beobachteten Lichtkurve, als in korrespondierenden Punkten des absteigenden Astes. Das Verhalten dieser Linien ist also gerade so, daß in Punkten des aufsteigenden Astes der beobachteten Lichtkurve frühere Spektraltypen geschätzt werden als in den entsprechenden Punkten des absteigenden Astes.

Im Zusammenhang mit den in § 10a untersuchten Diskrepanzen zwischen Lichtkurve und Temperaturkurve ist es zweckmäßiger die Intensität von $H\gamma$, $H\delta$ und G in Punkten gleicher Farbtemperatur auf dem aufsteigenden und absteigenden Ast zu vergleichen. Dies ist von

¹ Osserv. e memor. Arcetri, Fasc. Nr 44, 21 und Publ. Obs. Genève, Fasc. 2, 19; 4, 11; 5, 27; 7, 10 (1928—1929).

² PAYNE: The Stars of High Luminosity 212 (1930).

TEN BRUGGENCATE getan worden¹. Er fand, daß $H\gamma$ und $H\delta$ intensiver sind in Punkten des aufsteigenden Astes der Farbtemperaturkurve als in Punkten gleicher Farbtemperatur auf dem absteigenden Ast. Die G -Bande verhält sich umgekehrt; sie ist im Durchschnitt intensiver auf dem absteigenden Ast als auf dem aufsteigenden Ast. Werden die gemessenen Farbtemperaturen als reell angesehen, herrscht in erster Näherung in der Sternatmosphäre thermodynamisches Gleichgewicht und handelt es sich bei den δ Cephei-Sternen um radialsymmetrische Pulsationen, so ist das Verhalten der drei Linien während des Lichtwechsels nicht zu verstehen. Daß die Farbtemperaturen, die aus dem Wellenlängenbereich $\lambda 4460 \cong \lambda \cong \lambda 4050$ gewonnen wurden, wahrscheinlich nicht die wirklichen Temperaturen der strahlenden Schicht angeben, geht schon aus den Diskrepanzen zwischen Lichtkurve und Temperaturkurve hervor. Wir fanden dort, daß die Temperaturhelligkeit in Punkten des absteigenden Astes der Temperaturkurve kleiner ist als in Punkten gleicher Farbtemperatur auf dem aufsteigenden Ast. Eine Verfälschung der Temperaturen kann aber sehr wahrscheinlich nur in der Weise vorliegen, daß die gemessenen Farbtemperaturen zu klein sind. Wir lassen es dahingestellt, durch welche physikalischen Effekte eine solche Verfälschung hervorgebracht sein könnte. Es bestehen nun die folgenden beiden Möglichkeiten: α) Die Farbtemperaturen sind auf dem absteigenden Ast stärker verfälscht als auf dem aufsteigenden Ast, oder β) umgekehrt.

α) In diesem Falle sind zu den Farbtemperaturen des absteigenden Astes größere Korrekturen zu addieren als zu den korrespondierenden Temperaturen des aufsteigenden Astes. Dadurch wird aber auch die Temperaturhelligkeit auf dem absteigenden Ast stärker vergrößert als auf dem aufsteigenden Ast $\left[|A_{m_{\text{phot}}}| > 4,35 \left| \frac{\delta T}{T} \right| \right]$. Die Diskrepanz zwischen Temperaturhelligkeit und Farbtemperatur ist auf diese Weise durch relativ geringe Korrekturen δT leicht zu beseitigen. Dagegen entsprechen nun die korrigierten Farbtemperaturen noch weniger den Intensitäten von $H\gamma$, $H\delta$ und G . Die Unstimmigkeit erinnert an die Schwierigkeiten, die bei der Erklärung der großen Intensitäten der H -Linien in roten Riesensternen auftreten und an die Erscheinung, daß die G -Bande trotz der geringen Dissoziationsenergie von nur etwa 4 Volt noch in A -Sternen ($T \approx 9000^\circ$) beobachtet werden kann.

β) Wir können uns aber auch auf den Standpunkt stellen, daß die Intensitäten von $H\gamma$, $H\delta$ und G im wesentlichen durch die wirklichen Temperaturen der umkehrenden Schicht bestimmt sind; d. h. zu gleicher Intensität von $H\gamma$, $H\delta$ und G auf dem aufsteigenden und absteigenden Ast gehört auch die gleiche wirkliche Temperatur und die Differenzen zwischen den zugehörigen gemessenen Farbtemperaturen sind auf eine

¹ Ann. Bosscha-Sternw. 5, A 1 (1931).

Verfälschung der Sternfarbe durch bestimmte physikalische Vorgänge im Stern zurückzuführen. Berücksichtigt man noch die verschiedene Dichte der Zustände des aufsteigenden und absteigenden Astes, so müßte in Punkten gleicher Intensität von $H\gamma$, $H\delta$ und G die wirkliche Temperatur auf dem aufsteigenden Ast sogar etwas größer sein als auf dem absteigenden Ast. Dies entspricht dem Fall, daß die Farbtemperaturen des aufsteigenden Astes stärker verfälscht sind. Wegen der Unsicherheit in der Amplitude des Pulsationslichtwechsels läßt sich nichts genaueres darüber aussagen, ob die in diesem Falle durch Vergleich der zu gleichen Werten von $H\gamma$, $H\delta$ und G gehörenden Farbtemperaturen des absteigenden und aufsteigenden Astes festgelegte Verfälschung gleichzeitig die Diskrepanz zwischen Temperaturhelligkeit und Farbtemperatur zum Verschwinden bringt, nur verkleinert, oder gar vergrößert.

Fassen wir zum Schluß nochmals die durch Vergleich der Licht-, Temperatur-, Spektraltyp- und Radialgeschwindigkeits-Änderungen aufgedeckten Diskrepanzen zusammen:

1. Die vom Pulsationslichtwechsel befreite photographische Helligkeit von δ Cephei-Sternen ist im allgemeinen keine reine Funktion der Farbtemperatur. Bei gleicher Temperatur ist die Temperaturhelligkeit kleiner auf dem absteigenden Ast als auf dem aufsteigenden Ast.

2. Die bolometrischen Helligkeitsamplituden führen mit Hilfe des STEFAN-BOLTZMANNschen Gesetzes auf Temperaturschwankungen, die viel kleiner sind als die beobachteten Änderungen im Farbenindex schließen lassen.

3. Benutzt man umgekehrt die aus dem Intensitätsverlauf im kontinuierlichen Spektrum zwischen $\lambda = 4500 \text{ \AA}$ und $\lambda = 4000 \text{ \AA}$ abgeleiteten Farbtemperaturen zur Bestimmung der Amplitude der photographischen Helligkeit mit Hilfe des PLANCKschen Strahlungsgesetzes, so findet man Amplituden, die viel größer als die beobachteten Amplituden sind.

4. $H\gamma$ und $H\delta$ sind in Punkten mit gleicher Farbtemperatur schwächer auf dem absteigenden Ast als auf dem aufsteigenden Ast, G ist dagegen im Mittel intensiver auf dem absteigenden Ast als auf dem aufsteigenden Ast der Temperaturkurve.

§ 11. Veränderungen säkularer Natur im physikalischen Zustand eines δ Cephei-Sternes. Wir verstehen darunter kleine Änderungen im *mittleren* physikalischen Zustand eines Cepheiden, gleichgültig ob diese plötzlich, periodisch oder säkular auftreten. Es sind also Änderungen, die sich dem normalen δ Cephei-Lichtwechsel, Temperaturwechsel und Radialgeschwindigkeitswechsel überlagern können. Da es sich dabei im allgemeinen abermals um Effekte zweiter Ordnung handelt, so ist deren Feststellung wieder wesentlich schwieriger und unsere quantitativen Kenntnisse darüber sind noch ziemlich spärlich.

Verhältnismäßig am einfachsten und fehlerfreiesten feststellbar sind Änderungen in der Länge der Periode des Lichtwechsels. Der einzige Stern, bei dem bis jetzt eine kontinuierliche *Abnahme* der Periode festgestellt werden konnte, ist δ Cephei. HERTZSPRUNG¹ fand durch eine Bearbeitung des gesamten bis 1785 zurückreichenden Beobachtungsmaterials die Darstellung

$$P = 5^d 3663770 - 0^d 00000916 (t - 1883)$$

für die Periode des Lichtwechsels von δ Cephei. Es entspricht dies einer Periodenverkürzung von 0.079 sec/Jahr. Da δ Cephei wohl der am meisten und längsten beobachtete δ Cephei-Stern sein dürfte, so kann man vermuten, daß sich mit der Zeit noch bei manchen anderen Cepheiden entsprechende säkulare Änderungen der Periode aufdecken lassen werden.

Im Gegensatz dazu scheint *T Monocerotis* eine ziemlich rasche *Zunahme* der Periode aufzuweisen. BEMPORAD² fand dafür

$$P = 27^d 00313 + 0^d 00004168 \cdot E,$$

wo *E* die vom JULIANSchen Tag 2410011 an gezählte Epoche bedeutet. *T Monocerotis* bildet aber wohl einen Ausnahmefall, insofern sich z. B. seine Radialgeschwindigkeitskurve nicht durch elliptische Bahnelemente darstellen läßt, wie bei der überwiegenden Mehrzahl aller Cepheiden.

Bei mehreren anderen δ Cephei-Sternen können Periodenänderungen durch periodische Glieder dargestellt werden, wie z. B. bei ζ Geminorum und α Pavonis. Ihre physikalische Deutung ist bisher noch nicht versucht worden.

Es wäre besonders wichtig festzustellen, ob diesen Periodenänderungen auch Änderungen in der mittleren Leuchtkraft und mittleren Temperatur des Sternes entsprechen, wie das bei exakter Gültigkeit der PLTk der Fall sein müßte. Der Durchführung einer solchen Untersuchung stehen aber viele Schwierigkeiten im Wege, da die von verschiedenen Beobachtern untersuchten Lichtkurven der Sterne nicht ohne weiteres miteinander vergleichbar sind und die Reduktion von Beobachtungsreihen auf ein gemeinsames System systematische Fehlerquellen mit sich bringt, die leicht größer sein können als die in Frage kommenden säkularen Änderungen der mittleren Leuchtkraft und der mittleren Temperatur.

Neben Änderungen in der Periode des Lichtwechsels sind säkulare Änderungen in der *Form* der Radialgeschwindigkeitskurve verhältnismäßig sicher und einfach aufzufinden, wogegen eine geringe Veränderung im Element γ , der Geschwindigkeit des Systems, abermals leicht durch systematische Fehler verursacht sein kann. Betrachten wir zuerst die Fälle, bei denen γ sicher veränderlich ist. Dies wurde bisher nur bei

¹ Astr. Nachr. 210, 17 (1919).

² Mem. S. A. It. 1, 229 (1921).

S Sagittae und α *Ursae Minoris* festgestellt. Am einfachsten scheinen die Verhältnisse bei *Polaris* zu liegen. Die Änderung in γ ist hier periodisch und kann ihrerseits wieder durch elliptische Bahnelemente dargestellt werden, so daß hier der δ *Cephei*-Stern die eine Komponente eines spektroskopischen Doppelsternsystems ist. Ähnlich dürften die Verhältnisse bei *S Sagittae* liegen, obwohl es bei diesem *Cepheiden* noch nicht gelungen ist, eine einwandfreie Periode für die Änderung in γ , deren Amplitude 30 km/sec beträgt, aufzufinden. Es ist sehr auffallend und bis zu einem gewissen Grade unverständlich, daß bei *S Sagittae* trotz der großen Änderung in γ die übrigen Elemente sehr nahe konstant zu bleiben scheinen, ein vorhandener naher Begleiter (worauf die große Änderung von γ schließen läßt) also keinerlei Einfluß auf die Art der Pulsation des δ *Cephei*-Sternes hat. Dies ist um so merkwürdiger, als bei mehreren anderen *Cepheiden* mit kleinen, zum Teil noch nicht mit Sicherheit festgestellten Änderungen von γ gerade die übrigen Elemente der Radialgeschwindigkeitskurve, wie K , e und ω , die also die Art der Pulsation charakterisieren, starken Veränderungen unterworfen sind. Hier sind zu nennen α *UMi*, *RT Aur*, *W Sgr* und *Y Sgr*.

Bildet die Pulsationstheorie eine in den wesentlichen Zügen richtige Beschreibung für den δ *Cephei*-Lichtwechsel, so müssen mit merklichen Änderungen in den Elementen K , e und ω Veränderungen im physikalischen Zustand der Sternatmosphäre gekoppelt sein, die sich bei einer genaueren Analyse der Sternstrahlung bemerkbar machen müßten. Bemerkenswert ist jedoch, daß die säkularen Änderungen der Radialgeschwindigkeitskurve bei konstant bleibender Periode vor sich gehen, es sich also dabei nur um Vorgänge handeln kann, die sich in den oberflächennahen Schichten des Sternes abspielen. Die Änderungen im Pulsationszustand dieser äußersten Schichten können naturgemäß keinen Einfluß haben auf den bolometrischen Lichtwechsel, der die Gesamtstrahlung mißt. Dagegen scheint es nicht ausgeschlossen, daß sich säkulare Veränderungen bemerkbar machen, wenn der Lichtwechsel in einem mehr oder weniger engbegrenzten Spektralbereich untersucht wird. Eine Arbeit von TEN BRUGGENCATE¹ über säkulare Änderungen im photographischen Lichtwechsel von *Y Sagittarii* geht von solchen Überlegungen aus und es konnte gezeigt werden, daß mit den Änderungen in der Form der Radialgeschwindigkeitskurve Änderungen in der mittleren photographischen Helligkeit, der Amplitude des photographischen Lichtwechsels und der Farbe des Sternes gekoppelt sind. Die Untersuchung beruht auf der Benutzung des bis 1900 zurückreichenden Harvard-Plattenmaterials. In Abb. 21 ist die säkulare Veränderung der mittleren photographischen Helligkeit und der Amplitude des photographischen Lichtwechsels dargestellt. Als Abszisse ist die Zeit gewählt.

¹ Harvard Circ. 351 (1930).

Ordinaten sind bei den oberen Kurven die jährlichen Abweichungen der mittleren photographischen Helligkeit von *Y Sagittarii* von der Helligkeit in den Jahren 1903—1908. Die ausgezogene Kurve gehört zu einem blauerem Spektralbereich als die gestrichelte Kurve. Bei den beiden unteren Kurven bezieht sich die ausgezogene Kurve auf die minimale Helligkeit, die gestrichelte Kurve auf die maximale Helligkeit. Ordinaten sind hier dementsprechend die jährlichen Abweichungen der mittleren maximalen bzw. mittleren minimalen Helligkeit von *Y Sagittarii* von der maximalen bzw. minimalen Helligkeit während der Jahre 1903—1908. Die Ordinaten sind in Hundertstel Größenklassen aufgetragen. Negative Ordinaten bedeuten eine Helligkeitszunahme. Wie aus der Abbildung hervorgeht, wird die minimale Helligkeit stärker beeinflußt als die maximale Helligkeit, und zwar nimmt sie rascher zu von 1910—1921 und

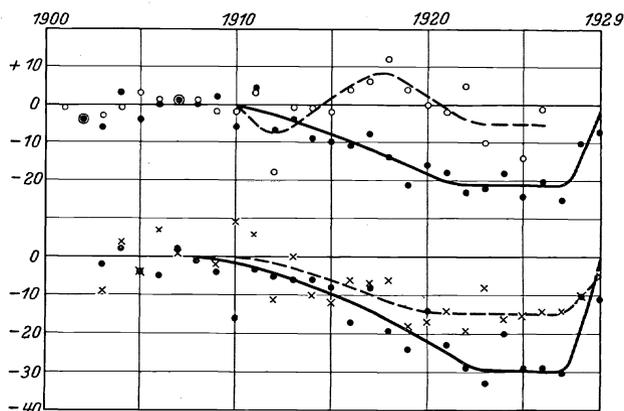


Abb. 21. Säkulare Veränderung der mittleren photographischen Helligkeit und der Amplitude des Lichtwechsels bei *Y Sagittarii*. (Nach TEN BRUGGENCATE, Harvard Coll. Obs. Circ. 351.)

rascher ab von 1927—1929. Daraus folgt, daß die Amplitude des photographischen Lichtwechsels gleichzeitig mit zunehmender mittlerer photographischer Helligkeit abgenommen hat. Daß die beiden oberen Kurven, die zu verschiedenen Spektralbereichen gehören, auseinanderlaufen, beweist, daß auch eine säkulare Farbänderung eingetreten ist. Die folgende Übersicht gibt in leicht verständlicher Weise eine grobe Charakterisierung des physikalischen Zustandes von *Y Sagittarii* während dreier Zeitabschnitte. Dabei sind die Angaben über Helligkeit, Amplitude und Farbe relativ zu einem über die ganze Zeit gemittelten Zustand gemeint.

Zeitabschnitt	1903—1908	1921—1927	1929
Mittlere photographische Helligkeit	klein	groß	klein
Mittlere photographische Amplitude	groß	klein	groß
Mittlere Farbe	rot	blau	rot

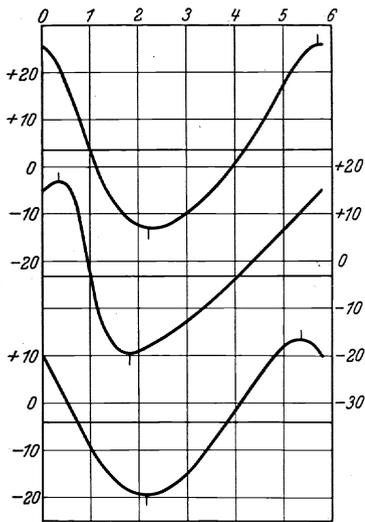


Abb. 22. Radialgeschwindigkeitskurven von γ Sagittarii: obere Kurve 1903—1908, mittlere Kurve 1921—1927, untere Kurve 1929. (Nach TEN BRUGGENCATE, Harvard Coll. Obs. Circular 351.)

Vergleicht man schließlich die zu diesen Zeitintervallen gehörenden Radialgeschwindigkeitskurven, so findet man, daß die von 1903—1908 und 1929 nahe identisch sind und verschieden von derjenigen der Jahre 1921—1927. Abb. 22 stellt die drei Kurven graphisch dar. Nur in den Jahren 1921—1927 ist die Radialgeschwindigkeitskurve ein Spiegelbild der Lichtkurve, wie es im allgemeinen bei Cepheiden der Fall ist, so daß im Hinblick darauf der Zustand von γ Sagittarii von 1921—1927 als normal bezeichnet werden darf, während kleine mittlere photographische Helligkeit, große Amplitude des photographischen Lichtwechsels und rote Farbe als abnormal bezeichnet werden müssen.

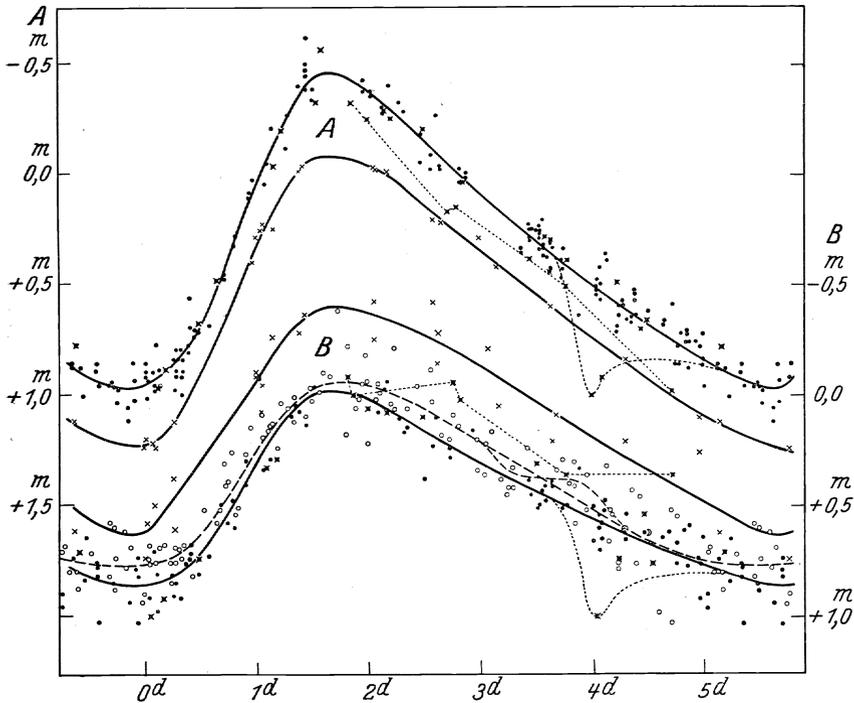


Abb. 23. Lichtkurven von γ Sagittarii: Die Kurven A gehören zum Bereich $H\gamma > \lambda > 3600 \text{ \AA}$, die Kurven B zum Bereich $H\beta > \lambda > H\gamma$; \circ 1926, \bullet 1927 bis 20. August, \times 1927 September und Oktober. (Nach TEN BRUGGENCATE, Ann. v. d. Bosscha-Sterrenwacht 2, 16, Plate I.)

Es ist noch bemerkenswert, daß TEN BRUGGENCATE 1927 den Übergang vom normalen zum abnormalen Zustand an zwei Lichtkurven verfolgen konnte, die zu den Wellenlängenbereichen $H\gamma > \lambda > 3600 \text{ \AA}$ und $H\beta > \lambda > H\gamma$ gehören¹. Dies sind die Kurven *A* und *B* in Abb. 23. Am 20. August 1927 zeigte sich plötzlich ein einmaliges sekundäres Minimum auf dem absteigenden Ast der Lichtkurve, und bald darauf ging die Lichtkurve *A*, die dem blauerem Spektralbereich angehört, in eine neue ähnliche Lichtkurve über, die nach kleineren Helligkeiten verschoben war, während die Kurve *B*, die zum röteren Spektralbereich gehört, in eine neue ähnliche Lichtkurve überging, die nach größeren Helligkeiten verschoben war. Die während des Überganges gemessenen, zum blauen und roten Spektralbereich gehörenden Helligkeiten von *Y* Sagittarii sind in der Abbildung durch punktierte gerade Linien verbunden. Punkte bedeuten Messungen vor dem Übergang, Kreuze solche nach dem Übergang. Eine Änderung der Periode trat nicht ein. Es wäre besonders wünschenswert, wenn analoge Untersuchungen auch bei anderen Cepheiden durchgeführt werden würden, die ebenfalls merkliche Änderungen in der *Form* ihrer Radialgeschwindigkeitskurve aufweisen.

§ 12. Theorien zur Erklärung des Lichtwechsels der δ Cephei-Sterne. Im vorhergehenden betrachteten wir den Lichtwechsel, Temperaturwechsel und die veränderliche Radialgeschwindigkeit der Cepheiden lediglich vom Standpunkt einer Pulsationstheorie, indem wir annahmen, daß der Stern radialsymmetrische Pulsationen um einen Gleichgewichtszustand ausführt, weil eine solche Pulsation uns als die einfachste und beste Beschreibung der meisten bei δ Cephei-Sternen beobachteten Tatsachen erscheint. Diesen Gesichtspunkt haben wir nun noch näher darzulegen. Wir können uns dabei auf drei prinzipiell voneinander verschiedene Erklärungsversuche beschränken. Wir beginnen mit

a) *der Doppelsternhypothese*. Die δ Cephei-Sterne werden in diesem Falle als Doppelsterne aufgefaßt, die Radialgeschwindigkeitskurve also als wirkliche Bahnbewegung der helleren Komponente des Systems um den gemeinsamen Schwerpunkt gedeutet. Ohne zusätzliche Annahmen über die gegenseitige Beeinflussung der beiden Komponenten des Systems ist offenbar keine Erklärung für den δ Cephei-Lichtwechsel zu erhalten, da ja gewöhnliche spektroskopische Doppelsterne, wenn überhaupt, nur außerordentlich kleine und nicht immer δ Cephei-artige Lichtschwankungen aufweisen. Die Hypothese erhält dadurch eine sehr große Dehnbarkeit, weil die zusätzlichen Annahmen so gewählt werden können, daß eine möglichst große Zahl von beobachteten Erscheinungen durch sie erklärt werden können. Diese Freiheit der Hypothesenbildung muß als entschiedener Mangel der Doppelsterntheorie aufgefaßt werden. Was sie

¹ Ann. Bosscha-Sternw. 2, C 3 (1928).

in der Form, die ihr GUTHNICK¹ und HELLERICH² zuletzt gegeben haben, zu erklären vermag, ist die Asymmetrie der Lichtkurven und die Phasenbeziehung zwischen Licht-, Temperatur- und Radialgeschwindigkeitskurve. Sie scheint jedoch schon bei der Erklärung der PLTk auf prinzipielle Schwierigkeiten zu stoßen. Außerdem enthält sie in der Neigung der Bahnebene relativ zur Gesichtslinie ein willkürliches Element, das allgemeine Gesetzmäßigkeiten zerstören müßte. Die schwerwiegendsten Einwände gegen eine Doppelsterntheorie für die Cepheiden sind von PANNEKOEK³ und EDDINGTON⁴ erhoben worden. PANNEKOEK hat darauf hingewiesen, daß bei einer Doppelsterntheorie die periodische Helligkeitssteigerung vom Minimum zum Maximum nur aus mechanischer Energie gespeist werden kann und hat gezeigt, daß sie deshalb unhaltbar ist. Die notwendige Folge würde eine merkliche Zunahme der Umlaufzeit und daher der Periode des Lichtwechsels sein, die nicht beobachtet wird. Auf EDDINGTONS Einwand haben wir schon in § 9 hingewiesen, daß nämlich bei den meisten δ Cephei-Sternen die Bahn des Begleiters innerhalb des Hauptsternes liegen müßte. Dabei ist die Gültigkeit des empirischen Masse-Leuchtkraft-Gesetzes und der PLk vorausgesetzt; denn dann läßt sich Masse und Radius des Hauptsternes berechnen, wie dies in § 9 getan wurde. Die Gesamtmasse des Systems kann der Masse des Hauptsternes gleichgesetzt werden, da die aus der spektroskopischen Bahn folgende Massenfunktion $\frac{m_2^3 \cdot \sin i}{(m_1 + m_2)^2}$ immer sehr klein ist, m_2 also klein gegen m_1 sein muß (i ist stets ziemlich groß). EDDINGTON setzt $m_2 = 1/12 m_1$ und berechnet damit die Dimension der KEPLERSchen Bahn von m_2 um m_1 , die sich dann kleiner ergibt als die Dimension von m_1 . Wir glauben daher, daß sich einer Doppelsterntheorie zu schwerwiegende Bedenken in den Weg stellen, als daß sie als eine befriedigende Beschreibung der physikalischen Vorgänge bei Cepheiden in Frage käme.

b) Wir gehen über zu der Auffassung von JEANS, daß es sich bei den δ Cephei-Sternen um *säkular instabile rotierende Gleichgewichtsfiguren* handelt, wobei die Periode des Lichtwechsels gleich der Rotationszeit ist. Der Hauptvorteil dieser Auffassung besteht darin, daß es sich in diesem Fall um *erzwungene* Schwingungen um einen säkular instabilen Gleichgewichtszustand handeln würde. Man hat dadurch die Möglichkeit, die Tatsache zu erklären, daß sich die Amplituden des Lichtwechsels um einen endlichen Wert häufen, und daß Oberschwingungen in den Lichtkurven nicht beobachtet werden. Aber wiederum kann durch sie auf keine Weise die besondere Lage der PLTk im RUSSELL-Diagramm gedeutet werden und abermals enthält sie in der Neigung der Rotations-

¹ Astr. Nachr. 208, 171 (1919).

² Astr. Nachr. 215, 291 (1922).

³ Astr. Nachr. 215, 227 (1922).

⁴ EDDINGTON: Der innere Aufbau der Sterne 223 (1928).

achse gegen die Gesichtslinie ein willkürliches Element, das allgemeine Gesetzmäßigkeiten zerstören müßte, vor allem weil sich bei birnförmigen Figuren dem eigentlichen Schwingungslichtwechsel ein von der Orientierung der Rotationsachse im Raum abhängiger Oberflächenlichtwechsel überlagern wird. Man kann der Meinung sein, daß durch ein solches willkürliches Element eine gewisse Freiheit gewonnen wird zur Erklärung von Diskrepanzen zwischen Beobachtung und Theorie. Jedoch scheinen solche Widersprüche so gleichartig von Stern zu Stern zu sein, daß eine von Stern zu Stern in unkontrollierbarer Weise wechselnde Eigenschaft nicht zu deren Erklärung in Frage kommen kann.

c) *Die Pulsationstheorie.* Die Auffassung, daß es sich bei den δ Cephei-Sternen um radialsymmetrisch pulsierende Gaskugeln handelt, wurde zuerst in entschiedener Weise von SHAPLEY vertreten. Ihre mathematische Ausarbeitung verdankt man EDDINGTON, der den Fall adiabatischer freier Schwingungen einer Gaskugel betrachtete. Diese ursprüngliche Fassung der Pulsationstheorie führt jedoch zu einigen schwerwiegenden Widersprüchen zwischen Theorie und Beobachtung, die vor allem von JEANS¹ hervorgehoben worden sind. Wir nennen hier die folgenden Einwände: 1. Bei einem adiabatisch pulsierenden Stern muß die maximale Helligkeit und die maximale Temperatur in Phase sein mit maximaler Kompression. Die beobachtete Phasenverschiebung zwischen Radialgeschwindigkeitskurve und Temperaturkurve läßt sich in keiner Weise erklären. 2. Es ist nicht einzusehen, warum sich die Amplituden der Lichtkurven um einen endlichen Wert häufen und die Zahl der Cepheiden mit abnehmender Amplitude nicht monoton zunimmt. 3. Bei einer frei schwingenden Gaskugel treten auch Oberschwingungen auf, deren Perioden inkommensurabel sind, während bei Cepheiden nur eine Schwingung bestimmter Periode beobachtet wird. 4. Die Pulsation könnte, wegen der inneren Reibung, nicht länger als ungefähr 100 000 Jahre dauern, ein Zeitraum, der zu klein sein dürfte, um die Häufigkeit der δ Cephei-Sterne zu erklären.

Die Einwände 2 und 3 hat EDDINGTON in einer späteren Fassung der Pulsationstheorie zu beseitigen versucht² durch die Annahme, „daß im Innern eines Sternes gewisse Ursachen wirken, die eine Pulsation zu verstärken und aufrecht zu erhalten imstande sind. Wenn diese Ursachen einen stärkeren Einfluß gewinnen als die oben besprochenen zerstreuten Ursachen, muß jede vorhandene infinitesimale Pulsation solange zunehmen, bis sie entweder eine natürliche Grenze erreicht, oder bis sie eine Amplitude erhält, für die die hemmenden Kräfte den fördernden das Gleichgewicht halten“. Gibt die MILNESche Auffassung, daß im Innern der Sterne Temperaturen der Größenordnung von 10^{12} Grad

¹ Monthly Notices 86, 90 (1926).

² EDDINGTON: Der innere Aufbau der Sterne 242 (1928).

existieren, ein richtiges Bild vom Aufbau eines Sternes, so ist dadurch eine periodische Anregung der Energieerzeugung im Innern denkbar, die vielleicht die Ursache für die Aufrechterhaltung der Pulsation sein kann. In diesem Zusammenhang ist es lehrreich, sich zu vergegenwärtigen, daß in δ Cephei 160 erg/g sec in Form von Strahlungsenergie befreit wird, während schon 0.5 erg/g sec zur Aufrechterhaltung der Pulsation ausreichen würden¹. Aber auch in dieser Fassung vermag die Pulsationstheorie nicht völlig zu befriedigen. Die Tatsache, daß der Licht- und Temperaturwechsel in Phase verläuft mit $\frac{dr}{dt}$ und nicht mit r (r der Radius des Sternes) bleibt völlig rätselhaft. Das wichtigste Problem scheint deshalb zu sein, die Pulsationstheorie selbst auf eine einwandfreie Basis zu stellen, wozu eine Aufklärung dieser Tatsache durchaus notwendig ist. Außerdem zeigen die in § 10 und in der zweiten Hälfte von § 11 angeführten Tatsachen, daß zum physikalischen Verständnis der bei δ Cephei-Sternen beobachteten Erscheinungen eine genauere Untersuchung der Vorgänge in einer ausgedehnten pulsierenden Atmosphäre nötig ist.

IV. Kapitel.

Die langperiodischen Veränderlichen.

Es erscheint zweckmäßig, im Anschluß an die δ Cephei-Sterne die langperiodischen Veränderlichen, wie α Ceti, zu behandeln, und erst danach auf die nach ihrem mittleren Spektraltyp zwischen diesen beiden Klassen von veränderlichen Sternen liegenden RV Tauri-Sterne einzugehen.

§ 1. Allgemeines über die Lichtkurven der langperiodischen Veränderlichen. *a) Die Form der Lichtkurven.* Zur Klasse der langperiodischen Veränderlichen rechnet man Sterne, deren Lichtwechsel eine Periode von mindestens 90 Tagen besitzt. Dabei handelt es sich, in gewissem Gegensatz zu den Cepheiden, im allgemeinen um Sterne, deren visuelle oder photographische Lichtkurven ihre Form und Amplitude von Periode zu Periode ändern können. Die Amplitude des visuellen oder photographischen Lichtwechsels beträgt meistens einige Größenklassen. Auch die Periode kann manchmal säkulare, periodische oder einmalige Änderungen erleiden. Die untere Grenze der Perioden, nämlich 90 Tage, ist eine mehr oder weniger natürliche Grenze; denn die Sterne des Periodenintervalls $40^d < P < 90^d$ sind, wie wir noch sehen werden, äußerst selten und besitzen dann stets sehr ausgesprochene Unregelmäßigkeiten, wodurch sie sich sowohl von den Cepheiden, als auch von den langperiodischen Veränderlichen unterscheiden.

¹ EDDINGTON: Der innere Aufbau der Sterne 243 (1928).

Es ist zweckmäßig, die Lichtkurven der langperiodischen Veränderlichen in verschiedene Klassen je nach ihrer Form einzuteilen. Nach LUDENDORFF¹ unterscheidet man drei Haupttypen von Lichtkurven:

- α) Anstieg der Lichtkurve merklich steiler als Abstieg; Minimum, von vereinzelt Ausnahmefällen abgesehen, stets breiter als Maximum.
- β) Lichtkurven im wesentlichen symmetrisch.
- γ) Lichtkurven mit Stufe oder Buckel im aufsteigenden Ast oder mit Doppelmaximum.

Diese Haupttypen können nun noch weiter unterteilt werden, je nachdem, ob das Maximum spitzer verläuft als das Minimum; doch brauchen wir darauf nicht näher einzugehen. Ein Vergleich mit den möglichen Formen der Lichtkurven bei δ Cephei-Sternen liegt besonders nahe. Offenbar gilt für beide Klassen gemeinsam, daß Lichtkurven, bei denen der Anstieg flacher verläuft als der Abstieg, äußerst selten sind. Dagegen scheinen sekundäre Wellen auf dem absteigenden Ast bei langperiodischen Veränderlichen so gut wie nie vorzukommen.

b) *Verteilung der Perioden.* Wir betrachten zuerst die Verteilung der langperiodischen Veränderlichen nach der Periodenlänge. Die folgende Tabelle 15 stammt von THOMAS² und gibt die Verteilung der Perioden

Tabelle 15. Verteilung der Perioden.

<i>P</i>	Anzahl	<i>P</i>	Anzahl
50 ^d —90 ^d	7	370 ^d —410 ^d	66
90—130	22	410—450	55
130—170	37	450—490	14
170—210	47	490—530	5
210—250	89	530—570	4
250—290	93	570—610	2
290—330	100	610—650	2
330—370	82	>650	0

von 625 langperiodischen Veränderlichen wieder ohne Rücksicht auf Verschiedenheiten im Spektraltypus. Sie läßt sich befriedigend durch eine Fehlerkurve darstellen. Es erscheint zweckmäßig, diese Verteilung umzurechnen auf gleiche Intervalle von $\log P$. Dies ist in Tabelle 16 geschehen, wobei für $\Delta \log P = \frac{\Delta P}{P}$ der Wert 0.1 gewählt wurde. Trägt man die Anzahlen gegen $\log P$ auf, so sieht man, daß die Verteilungskurve sich ebenfalls einer Fehlerkurve nähert.

¹ Handbuch der Astrophysik 6, 99 (1928). Für alle folgenden statistischen Betrachtungen war mir dieser Artikel, dem die meisten folgenden Tabellen entnommen sind, von großem Wert.

² Diss. Berlin 1925.

Tabelle 16. Verteilung der $\log P$.

$\log P$	Anzahl	$\log P$	Anzahl
1,845	1,2	2,591	64
2,041	6,0	2,633	59
2,176	14	2,672	16
2,279	22	2,708	6,4
2,362	51	2,740	5,5
2,431	63	2,771	3,5
2,491	77	2,799	3,1
2,544	72		

Der nächste Schritt ist, die Verteilung der α -, β - und γ -Kurven über die einzelnen Perioden getrennt zu untersuchen. Dies ist von LUDENDORFF für die langperiodischen Veränderlichen mit *Me* Spektrum durchgeführt worden, und da die überwiegende Mehrzahl der langperiodischen Veränderlichen ein *Me* Spektrum besitzt, so dürfte die Verteilung für alle Veränderliche ohne Rücksicht auf den Spektraltyp nicht sehr davon verschieden sein. Die Verteilung ist in Tabelle 17 angegeben. Dabei hat LUDENDORFF die Periodenintervalle so gewählt, daß in jedem Intervall 40 Sterne vorkommen. Dadurch tritt besonders deutlich hervor, wie

Tabelle 17. Perioden von Lichtkurven verschiedener Form.

P	α	$\frac{\alpha-\beta}{\beta}$	γ	pec.
91 ^d —209 ^d	1	31	5	3
210—250	17	20	1	2
251—279	19	18	2	1
279—318	29	10	1	0
318—342	21	17	0	2
344—396	26	6	7	1
> 398	30	2	8	0
	143	104	24	9

stark asymmetrische Lichtkurven (α) mit wachsender Periode an Zahl rasch zunehmen, während die symmetrischen Lichtkurven ($\alpha-\beta$, β) seltener werden.

c) *Verteilung der Amplituden.* Die Untersuchung der Verteilung der Amplituden der visuellen oder photographischen Lichtkurven der langperiodischen Veränderlichen fördert einen ersten systematischen Unterschied im Verhalten der Sterne verschiedener Spektraltypen zutage. Es ist deshalb erforderlich, gleich an dieser Stelle zur allgemeinen Orientierung einige kurze Bemerkungen über die Spektraltypen langperiodischer Veränderlicher einzuschalten. Unter den 405 Veränderlichen mit bekanntem Spektraltyp kennt man 321 Sterne mit *M*-Spektrum und Emissionslinien (*Me*), 18 Sterne mit *S*-Spektrum und Emissionslinien (*Se*), 24 Sterne mit *R*- oder *N*-Spektrum, 39 Sterne mit reinem Absorptionsspektrum *K* oder *M* und endlich 3 Sterne mit besonderem Spektrum. Die *M*-Sterne zeigen intensive Absorptionsbanden des Titanoxyds.

Die seltenen S-Spektren sind nach MERRILL¹ sehr nahe mit den M-Spektren verwandt. Ein wesentlicher Unterschied ist jedoch der, daß an Stelle der Titanoxyd Banden solche des Zirkonoxys auftreten. Nach KING² bedarf es zur Anregung dieser Banden im elektrischen Ofen einer etwas höheren Temperatur als zur Anregung der Titanoxyd-Banden. Man hat also Grund zur Annahme, daß die effektive Temperatur der *Se*-Sterne im Durchschnitt etwas größer ist als die der *Me*-Sterne. *R*- und *N*-Spektren sind ebenfalls selten. Die *N*-Spektren zeigen als auffallendsten Zug Kohlenstoffabsorptionsbanden. *R*-Spektren bilden einen sehr seltenen Übergang zwischen den *N*-Spektren und den gewöhnlichen *G*-Spektren. Auffallend ist die große Intensität der *G*-Bande (*CH*) und der Cyan-Banden (*CN*). Die effektive Temperatur der *R*-Sterne ist merklich größer als die der *N*-Sterne. Ein gemeinsamer Zug der Spektren von langperiodischen Veränderlichen ist also, daß sie intensive Absorptionsbanden aufweisen.

Tabelle 18 enthält die Verteilung der visuellen Amplituden getrennt für die langperiodischen Veränderlichen verschiedener Spektraltypen.

Tabelle 18. Verteilung der Amplituden.

Visuelle Amplituden	<i>Me</i>	<i>Se</i>	<i>N, R</i>	<i>K, M</i>
$\leq 2^m,0$	6	0	2	20
2,1—3,0	9	1	5	6
3,1—4,0	12	2	7	4
4,1—5,0	45	2	4	3
5,1—6,0	92	2	3	1
6,1—7,0	63	3	0	2
7,1—8,0	14	3	0	0
> 8,0	5	2	0	0
	246	15	21	36

Bemerkenswert sind die durchschnittlich größeren Amplituden der Sterne mit Emissionslinien, wobei zu erwähnen ist, daß in den *N*- und *R*-Spektren manchmal die BALMER-Linien in Emission auftreten. Besonders deutlich wird dies, wenn man die mittleren Amplituden für die Veränderlichen der verschiedenen Spektraltypen berechnet, wie dies in Tabelle 19 geschehen ist. Für eine Interpretation der physikalischen Vorgänge in den Atmosphären dieser Sterne ist dieser Umstand von Wichtigkeit.

Endlich haben wir noch zu erwähnen, daß bei den *Me*-Sternen, der einzigen Spektralklasse mit genügendem Beobachtungsmaterial, eine enge

Tabelle 19.
Mittlere Amplituden.

Spektraltyp	\bar{A}	Zahl
<i>Me</i>	5 ^m ,5	246
<i>Se</i>	6,0	15
<i>N, R</i>	3,7	21
<i>K, M</i>	2,5	36

¹ Astrophys. J. 56, 457 (1922); Mt. Wilson Contr. 252.

² Publ. Astr. Soc. Pacific 36, 140 (1924).

Korrelation zwischen Amplitude und Periode des Lichtwechsels besteht. Tabelle 20 gibt diese Korrelation wieder.

Tabelle 20. Korrelation zwischen Periode und Amplitude.

P	\bar{P}	\bar{A}	Anzahl
$\leq 150^d$	134 ^d	3,6 ^m	15
151—180	162	3,9	11
181—210	199	5,1	14
211—240	226	5,3	27
241—270	255	5,3	34
271—300	284	5,7	27
301—330	317	5,7	37
331—360	343	6,0	27
361—390	374	6,1	18
391—420	405	6,4	17
421—460	435	5,8	10
461—500	480	6,8	3
> 500	528	7,4	6

Da eine Korrelation zwischen Periode und mittlerem Spektraltyp besteht (Tabelle 7), so geht diese Relation zwischen Periode und Amplitude der visuellen Lichtkurven über in eine Beziehung zwischen der Amplitude des visuellen Lichtwechsels und dem mittleren Spektraltyp der Sterne.

§ 2. Die galaktische Verteilung der langperiodischen Veränderlichen. In erster Linie interessiert wieder die Verteilung der Veränderlichen in galaktischer Breite. Hier kann, wie die linke Hälfte von Tabelle 21 zeigt,

Tabelle 21. Galaktische Verteilung der langperiodischen Veränderlichen.

Galaktische Breite	Anzahl	Galaktische Länge	Anzahl
+90 ⁰ bis +70 ⁰	3	0 ⁰ — 30 ⁰	38
+70 „ +50	20	30— 60	36
+50 „ +30	34	60— 90	26
+30 „ +10	49	90— 120	29
+10 „ -10	66	120—150	11
-10 „ -30	81	150—180	20
-30 „ -50	56	180—210	17
-50 „ -70	25	210—240	19
-70 „ -90	7	240—270	29
		270—300	31
		300—330	54
		330—360	31

abermals eine merkliche Konzentration in der Ebene der Milchstraße festgestellt werden, eine Eigenschaft, die auf Grund stellarstatistischer Ergebnisse auf große Leuchtkraft der Sterne schließen läßt. Auffallend ist die recht ungleichmäßige Verteilung in galaktischer Länge, die ein Maximum bei 315⁰ (Sagittarius) und ein Minimum bei 135⁰ (Taurus) aufweist. Das Maximum der Häufigkeit liegt in derjenigen Richtung,

in die wir nach unserem heutigen Wissen das Zentrum des größeren galaktischen Systems verlegen. Das Minimum liegt in der genau entgegengesetzten Richtung. Dabei ist zu bedenken, daß in den letzten Jahren die Gegend des Sagittarius ganz besonders nach veränderlichen Sternen durchsucht worden ist, während das in gleichem Maß für die Taurus-Gegend nicht der Fall war. Aber wahrscheinlich ist die Asymmetrie der Verteilung nicht nur auf einen Auswahleffekt zurückzuführen.

§ 3. Die absoluten Leuchtkräfte der langperiodischen Veränderlichen. Eine eingehende Diskussion der *EB* der langperiodischen Veränderlichen verdankt man WILSON¹. Er hat aus der parallaktischen Komponente der *EB* der *Me*-Sterne unter Benutzung von einem aus Radialgeschwindigkeiten bestimmten Werte der Sonnengeschwindigkeit relativ zu den langperiodischen Veränderlichen eine mittlere absolute visuelle Helligkeit von $0^m 0$ im Helligkeitsmaximum abgeleitet. Die Unsicherheit dieser Bestimmung dürfte im wesentlichen von der unsicheren Sonnengeschwindigkeit herrühren. Die Radialgeschwindigkeiten ergeben nämlich den recht hohen Wert von 55,0 km/sec für die Geschwindigkeit der Sonne relativ zu den langperiodischen Veränderlichen², der auf eine Gruppenbewegung schließen läßt. Wenn eine solche vorliegt, wird die Bestimmung einer Parallaxe aus der parallaktischen Komponente der *EB* illusorisch. MERRILL und STRÖMBERG³ haben diese Untersuchungen wiederholt und fanden für die mittlere absolute visuelle Leuchtkraft der langperiodischen Veränderlichen den Wert $+0^m 1$, der aber ebenfalls durch besondere bei den langperiodischen Veränderlichen vorliegende Bewegungsverhältnisse illusorisch sein kann. Sie zeigten außerdem, daß die absolute visuelle Leuchtkraft der Veränderlichen abnimmt mit zunehmender Periode, also umgekehrt wie bei den δ Cephei-Sternen.

Etwas zuverlässigere Resultate wird man erhalten, wenn man die Helligkeitsunterschiede zwischen langperiodischen Veränderlichen und Sternen bekannter Leuchtkraft, die in ein und demselben entfernten Sternsystem vorkommen, bestimmt. Im Sternhaufen 47 Tucanae kennt man einige langperiodische Veränderliche, die zu den allerhellsten Sternen des Haufens gehören⁴. Daraus ist auf große absolute visuelle oder photographische Leuchtkraft zu schließen. In den letzten Jahren wurde durch die am Harvard Observatory durchgeführte Durchmusterung der Milchstraßenwolken im Sagittarius nach veränderlichen Sternen eine zweite Vergleichsmöglichkeit geschaffen. In diesen Wolken findet man zahlreiche kurzperiodische Cepheiden und langperiodische Veränderliche. Aus einem Vergleich ihrer photographischen Helligkeiten folgt dann für die langperiodischen Veränderlichen im Mittel eine abso-

¹ Astron. J. 34, 183 und 35, 125 (1923).

² MERRILL: Astrophys. J. 58, 215 (1923), Mt. Wilson Contr. 264.

³ Astrophys. J. 59, 97 (1924), Mt. Wilson Contr. 267.

⁴ Harvard Bull. 783 (1923).

lute visuelle Leuchtkraft von $-2^m,5$ zur Zeit des Helligkeitsmaximums. Im Maximum sind die langperiodischen Veränderlichen also zweifellos Übergiganten.

Die Verhältnisse liegen hier aber etwas schwieriger als bei den δ Cephei-Sternen, weil die Spektren der langperiodischen Veränderlichen im visuellen und photographischen Gebiet sehr intensive Absorptionsbanden aufweisen, die die totale visuelle oder photographische Helligkeit des Sternes in viel größerem Maße beeinflussen als dies bei einem Linienspektrum der Fall wäre. Die absoluten visuellen oder photographischen Leuchtkräfte der langperiodischen Veränderlichen sind deshalb nicht ohne weiteres mit den visuellen oder photographischen Leuchtkräften der Cepheiden zu vergleichen. Diejenige Größe, die die Leuchtkraft der langperiodischen Veränderlichen einwandfrei charakterisieren würde, ist offenbar die bolometrische Helligkeit. Wegen der großen Intensität der Absorptionsbanden im visuellen und photographischen Gebiet bieten visuelle und photographische Helligkeiten dafür keinen Ersatz. Unglücklicherweise sind aber die meisten langperiodischen Veränderlichen selbst zur Zeit des Helligkeitsmaximums so schwach, daß bolometrische Messungen nicht mit Erfolg durchgeführt werden können. Man ist deshalb auf unsichere empirische Reduktionen der visuellen Größen auf bolometrische angewiesen. Diese Reduktionsgrößen wachsen bekanntlich sehr rasch an mit abnehmender Temperatur der Lichtquelle, also von M_{1e} nach M_{9e} und zwar in dem Sinne, daß bei gleicher visueller Helligkeit die bolometrische Helligkeit eines M_{9e} -Sternes größer ist als diejenige eines M_{1e} -Sternes. Nun nimmt aber auch gleichzeitig die Intensität der Absorptionsbanden im visuellen Spektralgebiet zu von M_{1e} nach M_{9e} . Da wir die durch Absorptionsbanden *unverfälschte* visuelle Helligkeit auf die bolometrische reduzieren müssen, so hat man nochmals von M_{1e} nach M_{9e} zunehmende Korrekturen anzubringen und zwar in dem Sinne, daß die beobachtete visuelle Helligkeit eines M_{9e} -Sternes stärker vergrößert wird als diejenige eines M_{1e} -Sternes. Aus der relativ geringen Abnahme der beobachteten absoluten visuellen Helligkeit von M_{1e} bis M_{9e} (MERRILL und STRÖMBERG fanden zwischen M_{2e} und M_{8e} eine Abnahme von $1^m,2$) können wir schließen, daß die Reduktion auf bolometrische Größen zusammen mit der Korrektur für die Intensität der Absorptionsbanden diesen Verlauf mehr als ausgleicht, und wir auf diese Weise eine zunehmende absolute bolometrische Helligkeit der langperiodischen Veränderlichen mit abnehmender Temperatur und, wegen Tabelle 7, auch mit zunehmender Periode erhalten. In einem RUSSELL-Diagramm, in dem als Abszissen die Temperaturen und als Ordinaten die absoluten bolometrischen Helligkeiten aufgetragen werden, zeigt also die PLTk bei den langperiodischen Veränderlichen genau den entsprechenden Verlauf wie bei den δ Cephei-Sternen. Nur der Nullpunkt der absoluten

bolometrischen Größen bleibt unsicher bestimmt. Wir können aber mit Sicherheit sagen, daß die langperiodischen Veränderlichen Übergiganten niedriger Temperatur sind.

§ 4. **Bolometrische und mehr oder weniger monochromatische Lichtkurven.** Die Schwierigkeiten einer Interpretation der physikalischen Natur dieser Veränderlichen rühren zum großen Teil daher, daß so wenig über die Intensitätsänderung der Gesamtstrahlung bekannt ist. So sind die von Periode zu Periode auftretenden Form- und Amplitudenänderungen des Lichtwechsels nur für visuelle und photographische Lichtkurven nachgewiesen. Es wäre natürlich von besonderer Bedeutung zu wissen, ob entsprechende Änderungen auch in der Intensität des Gesamtlichtes vorkommen. Leider wissen wir darüber zur Zeit noch nichts.

Die Amplituden des Lichtwechsels wurden von den in Tabelle 22 zusammengestellten neun langperiodischen Veränderlichen auf dem Mt. Wilson Observatory¹ radiometrisch gemessen. Dadurch erhält man

Tabelle 22. Radiometrische Amplituden.

Stern	Periode	Spektrum	Radiometrische Amplituden	Visuelle Amplituden
<i>o</i> Cet	331 ^d	<i>M</i> 5 <i>e</i> — <i>M</i> 8	0,8	7,6
<i>X</i> Oph	339	<i>K</i> 0 — <i>M</i> 7 <i>e</i>	0,5	3,0
<i>z</i> Cyg	406	<i>M</i> 5 <i>e</i> — <i>M</i> 8 <i>e</i>	0,9	9,0
<i>R</i> Cnc	355	<i>M</i> 6 <i>e</i> — <i>M</i> 8 <i>e</i>	0,7	5,8
<i>R</i> Aql	318	<i>M</i> 5 <i>e</i> — <i>M</i> 8 <i>e</i>	0,8	6,2
<i>R</i> Aqr	387	<i>M</i> 5 <i>e</i> — <i>M</i> 7 <i>e</i>	0,5	4,8
<i>R</i> LMi	372	<i>M</i> 7 <i>e</i> — <i>M</i> 8 <i>e</i>	0,7	6,0
<i>R</i> Leo	318	<i>M</i> 6 <i>e</i> — <i>M</i> 8 <i>e</i>	0,6	5,2
<i>R</i> Hya	404	<i>M</i> 6 <i>e</i> — <i>M</i> 8 <i>e</i>	0,9	6,6

schon ein gutes Bild über die Amplituden der Gesamtstrahlung, jedenfalls ein wesentlich besseres als bei Beschränkung auf visuelle oder photographische Messungen, die durch Absorptionsbanden stark beeinflußt sind und in einem Gebiet geschehen, das bei den tiefen Temperaturen der Veränderlichen weit ab liegt vom Intensitätsmaximum der Strahlung. In der Tabelle sind außerdem die Periode des Lichtwechsels, der Spektraltyp und die Amplitude der visuellen Lichtkurve angegeben. Das Mittel der neun radiometrischen Amplituden beträgt 0,71. Vergleicht man diesen Wert mit der Amplitude des Lichtwechsels bei δ Cephei-Sternen, so findet man eine sehr gute Übereinstimmung. Die mittlere visuelle Amplitude beträgt bei 89 Cepheiden mit Perioden größer als 1 Tag 0,83 und die bolometrischen Amplituden sind noch ein wenig kleiner. Man erhält also das Resultat, daß sich die langperiodischen Veränderlichen sehr ähnlich wie die δ Cephei-Sterne verhalten, wenn man an Stelle visueller oder photographischer Messungen

¹ PETTIT u. NICHOLSON: Astrophys. J. 68, 279 (1928), Mt. Wilson Contr. 369.

radiometrische, oder noch besser bolometrische Helligkeitsmessungen zugrunde legt. Dann stimmen die Amplituden der Lichtkurven überein und es besteht bei den langperiodischen Veränderlichen eine ganz entsprechende PLTk.

Unterschiede zwischen den beiden Klassen von Veränderlichen treten erst auf, wenn der Lichtwechsel in mehr oder weniger monochromatischen Spektralgebieten untersucht wird. Aber hier ist das Beobachtungsmaterial bei den langperiodischen Veränderlichen noch sehr viel spärlicher als bei den δ Cephei-Sternen. Das einzige, was man in dieser Beziehung weiß, sind die sehr viel größeren Amplituden des Lichtwechsels im visuellen oder photographischen Gebiet, und daß die visuellen oder photographischen Lichtkurven von Periode zu Periode Änderungen in Form und Amplitude erfahren können.

Was zunächst die Amplituden betrifft, so läßt sich leicht ausrechnen, daß bei den tiefen Temperaturen der Veränderlichen einer bestimmten bolometrischen Amplitude eine ungefähr doppelt so große visuelle Amplitude entsprechen muß. Nehmen wir zunächst den Radius des Sternes als konstant an, so folgt aus dem STEFAN-BOLTZMANNschen Gesetz sofort

$$\left(\frac{\delta L}{L}\right)_{\text{bol.}} = 0,92 \Delta m_{\text{bol.}} = \frac{4 \delta T}{T},$$

woraus sich zu jeder Temperaturschwankung δT die zugehörige bolometrische Amplitude des Lichtwechsels Δm ergibt. Setzen wir als Beispiel $T = 3000^\circ$, $\delta T = 500^\circ$, so ergibt sich $\Delta m = 0,72$. Die radiometrischen Amplituden der langperiodischen Veränderlichen lassen sich also im Mittel durch eine Temperaturschwankung von 500° , die ein Stern der mittleren Temperatur von 3000° erleidet, darstellen. Bei einem schwarzen Strahler ist die Leuchtkraft im visuellen Gebiet ($0,5 < \lambda < 0,7$) proportional zu

$$\int_{0,5}^{0,7} \frac{1}{\lambda^5} \left(e^{c_2/\lambda T} - 1 \right)^{-1} \cdot d\lambda.$$

Mit $c_2 = 14300$, $\lambda < 0,7$, $T < 4000^\circ$ wird $c_2/\lambda T > 5$, d. h. die Eins im Integranden kann gegenüber dem Werte der Exponentialfunktion vernachlässigt werden. Setzt man noch $1/\lambda = x$, so erhält man

$$\left(\frac{\delta L}{L}\right)_{\text{vis}} = 0,92 \Delta m_{\text{vis}} = \frac{\delta T}{T} \left(4 + \frac{x^4 e^{-\frac{c_2}{T} x} \Big|_{x_1}^{x_2}}{L'} \right),$$

wobei

$$L' = - \int_{x_1}^{x_2} x^3 e^{-\frac{c_2}{T} x} \cdot dx,$$

also proportional der Leuchtkraft des Sternes im betreffenden Spektralgebiet ist. Mit $c_2 = 14300$, $T = 3000^\circ$, $x_1 = 2,0$, $x_2 = 1,5$ findet man daraus

$\Delta m = 1^m,47$ als visuelle Amplitude, die bei einer mittleren Temperatur von 3000° zu einer Temperaturschwankung von 500° gehört.

Nun sind aber, wie die letzte Spalte von Tabelle 22 zeigt, die visuellen Amplituden bedeutend größer als das Doppelte der radiometrischen Amplituden. Die übrigbleibende Differenz beträgt im Durchschnitt für die neun Sterne 4,6 Größenklassen. Sie bedeutet ein Abweichen der Sternstrahlung im visuellen Gebiet von der Intensitätsverteilung eines schwarzen Strahlers. Es ist wahrscheinlich, daß der größte Teil von der Intensitätsänderung der Titanoxyd-Banden bei den *Me*-Sternen und von den Zirkonoxyd-Banden bei den *Se*-Sternen während des Lichtwechsels herrührt¹. Durch die Intensitätszunahme der Absorptionsbanden mit später werdendem Spektraltyp könnte auch die Korrelation zwischen der Amplitude des visuellen Lichtwechsels und dem mittleren Spektraltyp der Sterne verstanden werden, wie sie aus Tabelle 20 folgt. Wird dies als richtig angesehen, so ließe sich aus Tabelle 20 die Intensitätszunahme der Absorptionsbanden abschätzen. Denn nach Tabelle 22 und in Analogie mit den δ Cephei-Sternen können wir wohl annehmen, daß keine Korrelation zwischen Periode und radiometrischer Amplitude des Lichtwechsels vorliegt. Dann würde den zu den verschiedenen Periodenintervallen von Tabelle 20 gehörenden Sternen im Durchschnitt die gleiche radiometrische Amplitude zukommen und die beobachtete Zunahme der visuellen Amplitude mit der Periode würde ein direktes Maß für die Zunahme der Intensität der Absorptionsbanden mit zunehmender Periode, oder nach Tabelle 7, mit später werdendem Spektraltyp sein. Nach Tabelle 7 entspricht einer Periode von 135 Tagen der mittlere Spektraltypus *M* 2,4*e* und einer Periode von 435 Tagen der mittlere Spektraltypus *M* 6,1*e*. Mit Hilfe von geglätteten Amplitudenwerten aus Tabelle 20 würden wir also auf eine Zunahme der Intensität der Absorptionsbanden im visuellen Spektralgebiet zwischen *M* 2,4*e* und *M* 6,1*e* von 2,7 Größenklassen schließen. Die Intensitätszunahme der Absorptionsbanden mit später werdendem Spektraltypus kann also von der richtigen Größenordnung sein, um die Abweichung von der schwarzen Strahlung im visuellen Gebiet zu erklären. Wirkliche Intensitätsmessungen über die Totalabsorption dieser Banden liegen leider nicht vor und sind auch besonders schwierig durchzuführen, weil es im visuellen Teil der Spektren von *M*-Sternen so gut wie keine absorptionsfreien Stellen gibt. In diesem Zusammenhang ist Tabelle 19 von besonderer Bedeutung, die eine rasche Abnahme der visuellen Amplitude von den Sternen mit Emissionslinien zu denjenigen mit reinem Absorptionsspektrum zeigt. Radiometrische Amplituden von langperiodischen Veränderlichen mit reinen Absorptionsspektren sind nicht bekannt, so daß wir nichts darüber wissen, ob langperiodische Veränderliche mit

¹ Siehe JOY: *Astrophys. J.* **63**, 281 (1926), Mt. Wilson Contr. 311 sowie PAYNE u. TEN BRUGGENCATE: *Harvard Bull.* 876 (1930).

Emissionsspektrum im Durchschnitt größere radiometrische Amplituden besitzen. Ein weiterer Grund für die schwierige Interpretation von Tabelle 22 ist der Umstand, daß sich die in der dritten Spalte angegebenen Änderungen des Spektraltyps nicht bei allen Sternen auf den gesamten Lichtwechsel beziehen, sondern in der Regel nur mit Hilfe von Spektren gewonnen wurden, die in der Gegend maximaler Helligkeit der Veränderlichen aufgenommen wurden. Die große Lichtschwäche der meisten Objekte macht ein Studium ihres Spektrums zur Zeit minimaler Helligkeit unmöglich.

Über die Ursache der Form- und Amplitudenänderungen in den visuellen Lichtkurven der langperiodischen Veränderlichen kann ebenfalls nichts bestimmtes ausgesagt werden, solange radiometrische Lichtkurven nicht auf entsprechende Änderungen hin untersucht sind. Es ist jedoch in vieler Hinsicht verlockend, diese Änderungen zum größten Teil Intensitätsänderungen der Absorptionsbanden zuzuschreiben, die durch Schwankungen der Oberflächentemperatur der Sterne hervorgerufen sein können und gegen solche Schwankungen sehr empfindlich sind. Da die intensiven Absorptionsbanden in Sternspektren alle Resonanzbanden sind, so ist es wahrscheinlich, daß ein großer Teil der Moleküle durch selektiven Strahlungsdruck oberhalb der umkehrenden Schicht getragen wird. Störungen dieser äußersten Schichten können sich dann sehr wohl in den visuellen Lichtkurven bemerkbar machen, würden aber keinerlei Einfluß auf die bolometrischen Lichtkurven und die effektiven Temperaturen der Sterne besitzen.

§ 5. Die spektralen Änderungen der langperiodischen Veränderlichen. *a) Das kontinuierliche Spektrum, der Wärmeindex.* Bei den δ Cephei-Sternen bildete der Farbenindex, den man durch Vergleich der visuellen und photographischen Helligkeit der Sterne erhält, schon ein gutes Maß für spektrale Änderungen während des Lichtwechsels. Bei den langperiodischen Veränderlichen fällt diese Möglichkeit weg, da die visuelle sowohl wie die photographische Helligkeit wegen der sich in verschiedener Weise überlagernden intensiven Absorptionsbanden wenig aussagt über die effektive Temperatur in der Sternatmosphäre¹. Einen sehr viel besseren Aufschluß über Änderungen der Temperatur der strahlenden Schicht während des Lichtwechsels erhält man, wenn die visuellen Helligkeiten mit den radiometrischen verglichen werden. Die Differenz zwischen visueller und radiometrischer Helligkeit bezeichnet man als Wärmeindex. NICHOLSON und PETTIT haben bei einigen langperiodischen Veränderlichen eine Änderung des Wärmeindex gemessen². In Tabelle 23 sind einige ihrer Resultate zusammengestellt. Die zweite Spalte gibt die maximale und minimale visuelle Helligkeit der Sterne an, die dritte Spalte enthält die visuelle Helligkeit, bei der

¹ Siehe z. B. Harvard Bull. 876 (1930).

² Publ. Astr. Soc. Pacific 34, 132, 181, 290 (1920).

die Messung des Wärmeindex ausgeführt wurde, die vierte Spalte gibt den gemessenen Wärmeindex. Macht man die Annahme, daß die Sterne wie schwarze Körper strahlen, so läßt sich aus dem Wärmeindex auf die Temperatur schließen, die in der letzten Spalte von Tabelle 23

Tabelle 23. Wärmeindex.

Stern	Maximale und minimale visuelle Helligkeit	Visuelle Helligkeit	Wärmeindex	Temperatur
<i>X</i> Oph	7 ^m —9 ^m	7 ^m ,3 8,0	5 ^m ,6 6,1	2040 ^o 1940
<i>R</i> Aql	6—12	6,5 9,8	4,4 6,8	2260 1810
<i>o</i> Cet	2—9	6,6 9,0	6,6 7,6	1850 1720

angegeben ist. Man erkennt daraus, daß der Wärmeindex mit abnehmender Helligkeit zunimmt, analog dem Verhalten des Farbenindex bei Cepheiden. Die Temperaturen im Minimum sind also niedriger als die Temperaturen im Maximum. Im vorhergehenden Paragraphen sahen wir, daß Temperaturschwankungen von ungefähr 500^o zur Erklärung der radiometrisch gemessenen Amplituden des Lichtwechsels notwendig sind.

In Tabelle 24 stellen wir noch alle bekannten maximalen und minimalen Temperaturen der langperiodischen Veränderlichen zusammen,

Tabelle 24. Maximale und minimale Temperaturen.

Stern	Maximum in ^o	Minimum in ^o	Spektrum
<i>o</i> Cet	2540 3730*	2020 <2000*	<i>M</i> 5e— <i>M</i> 8
<i>X</i> Oph	2260	1890	<i>K</i> 0 — <i>M</i> 7e
<i>χ</i> Cyg	2260 2230*	1580 1200*	<i>M</i> 5e— <i>M</i> 8e
<i>R</i> Cnc	2450	1890	<i>M</i> 6e— <i>M</i> 8e
<i>R</i> Aql	2360	1890	<i>M</i> 5e— <i>M</i> 8e
<i>R</i> Aqr	2180	1760	<i>M</i> 5e— <i>M</i> 7e
<i>R</i> LMi	2230	1860	<i>M</i> 7e— <i>M</i> 8e
<i>R</i> Leo	2260	1760	<i>M</i> 6e— <i>M</i> 8e
<i>R</i> Hya	2360	1950	<i>M</i> 6e— <i>M</i> 8e
<i>R</i> Tri	—	1950	—e
<i>U</i> Hya	2360	—	<i>N</i> 2
<i>X</i> Cnc	2260	—	<i>N</i> 3
<i>VX</i> And	2010	—	<i>N</i> 7

wie sie von PETTIT und NICHOLSON¹ durch Wärmeindexmessungen und von HOPMANN² durch kolorimetrische Messungen bestimmt wurden. Die Messungen von HOPMANN sind durch * bezeichnet. Die Temperaturen sind wahrscheinlich eher zu niedrig als zu hoch, weil der visuelle Spektralbereich, der sowohl bei Wärmeindexmessungen wie bei kolori-

¹ Astrophys. J. 68, 279 (1928), Mt. Wilson Contr. 369.

² Astr. Nachr. 222, 237 (1924) und 226, 1 (1925).

metrischen Messungen benutzt wird, durch Absorptionsbanden verfälscht ist, während die radiometrischen Messungen davon sehr viel weniger beeinflußt sind. Vermutlich bildet die Abschätzung der Temperaturschwankung aus den radiometrischen Amplituden mit Hilfe des STEFAN-BOLTZMANNschen Gesetzes den besten Anhaltspunkt über die Amplitude der Temperaturkurve.

b) *Das Linienspektrum.* Sehr viel mehr wird man über die physikalischen Bedingungen in den Atmosphären der langperiodischen Veränderlichen auf Grund eines Studiums des Linienspektrums dieser Sterne aussagen können. In jahrelanger mühevoller Arbeit hat MERRILL¹ hier ein sehr wertvolles Beobachtungsmaterial geschaffen und was wir heute über Änderungen im Linienspektrum dieser Veränderlichen wissen, verdanken wir in erster Linie ihm. Im Rahmen dieses Aufsatzes ist es nur möglich, auf die Hauptergebnisse hinzuweisen.

Wie schon in § 10 c kurz erwähnt wurde, kommen bei den langperiodischen Veränderlichen drei Grundtypen von Spektren vor: *M*, *S* und *R-N* Spektren. Gemeinsam ist allen Spektren das metallische Linienspektrum, wenn auch einzelne Metalllinien von Typus zu Typus ihre Intensität ändern. Die drei Grundtypen unterscheiden sich vor allem in der Art der Bandenspektren. Die Absorptionsbanden gehören bei den *M*-Sternen dem Titanoxyd, bei den *S*-Sternen dem Zirkonoxyd und bei den *R-N*-Sternen dem Kohlenstoff an. Bei den meisten langperiodischen Veränderlichen treten außerdem in ihrer Intensität veränderliche helle Linien auf. Bei den *Me*-Sternen findet man neben den BALMER-Linien noch Linien des *Fe*, *Si*, *Mg* und *Mn* als Emissionslinien². Die *Se*-Sterne zeigen ebenfalls helle Wasserstofflinien und andere breite Emissionslinien, die zum Teil noch nicht identifiziert werden konnten und zum Teil dem ionisierten Eisen zugeschrieben werden³. Bei den *R*- und *N*-Sternen beschränken sich die Emissionslinien im wesentlichen auf die Wasserstofflinien. In diesem Zusammenhang erscheint es wichtig, auch auf das von MERRILL eingehend untersuchte besondere Spektrum von *R* Aquarii hinzuweisen⁴. Dieser Stern zeigte während seines raschen Helligkeitsanstieges im Jahre 1919 die charakteristischen Linien eines planetarischen Nebels, die dem normalen *Me*-Spektrum überlagert waren. Dies ist ein Beweis dafür, daß man bei den langperiodischen Veränderlichen, wegen der äußerst geringen Dichte in den Atmosphären dieser Sterne, mit dem Auftreten von unter normalen Verhältnissen verbotenen Linien zu rechnen hat.

Abb. 24 gibt Spektren von *o* Ceti wieder, die einen guten Eindruck

¹ Siehe zahlreiche Abhandlungen im *Astrophys. J.*, beginnend im Jahre 1915.

² *Astrophys. J.* 58, 195 (1923), *Mt. Wilson Contr.* 265.

³ *Astrophys. J.* 56, 457 (1922), *Mt. Wilson Contr.* 252.

⁴ *Astrophys. J.* 53, 375 (1921), *Mt. Wilson Contr.* 206.

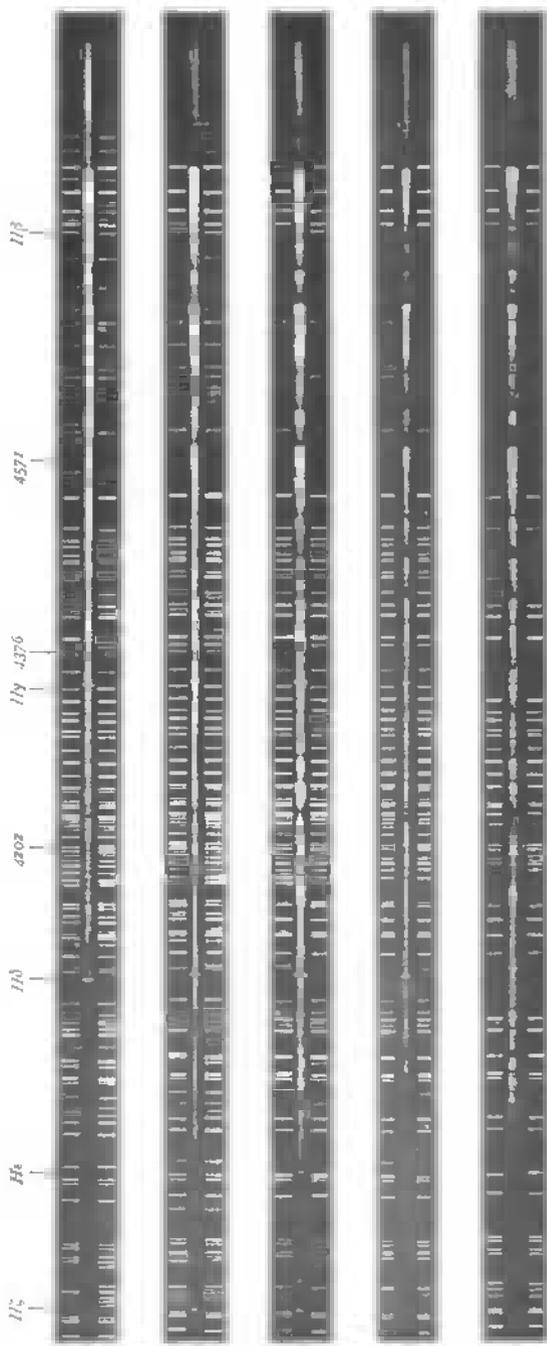


Abb. 24. Spektrale Änderungen von 0 Ceti ($i^m = 3396^h$).

a Helligkeit 3,4; Spektraltyp $M_5 e$; Phase 13 Tage

b Helligkeit 4,4; Spektraltyp $M_7 r$; Phase 49 Tage

c Helligkeit 5,1; Spektraltyp $M_8 e$; Phase 84 Tage

d Helligkeit 7,5; Spektraltyp $M_9 e$; Phase 134 Tage

e Helligkeit 7,9; Spektraltyp M_9 ; Phase 250 Tage.

† Nach A. H. Joy, Astrophysical Journal 63, 299, Plate XVII.

vom Auftreten variabler Emissionslinien und den intensiven Titanoxydbanden geben. Abb. 25 zeigt die von MERRILL¹ gefundenen Intensitätsänderungen von Emissionslinien in *Me*-Sternen (*R Leo*, *R Hya*, *R Ser*, *X Oph*, *χ Cyg*, *T Cep*) und zwar für die BALMER-Linien $H\gamma$ und $H\delta$, die *Fe*-Linien $\lambda 4202$ und $\lambda 4308$, sowie die *Mg*-Linie $\lambda 4571$. Zur Veranschaulichung der Phasenbeziehung relativ zur Lichtkurve ist auch eine mittlere Lichtkurve für die beobachteten Sterne eingezeichnet worden. Bemerkenswert ist die Phasenverzögerung zwischen den Intensitätsmaxima der Emissionslinien und demjenigen der Lichtkurve. Ein Vergleich mit der aus den Emissionslinien bestimmten Radialgeschwindigkeitskurve ergibt (siehe § 6), daß die Emissionslinien ihre maximale Intensität ungefähr zur Zeit maximaler Annäherungsgeschwindigkeit erreichen. Wir haben ferner auf das verschiedene Verhalten von $H\gamma$

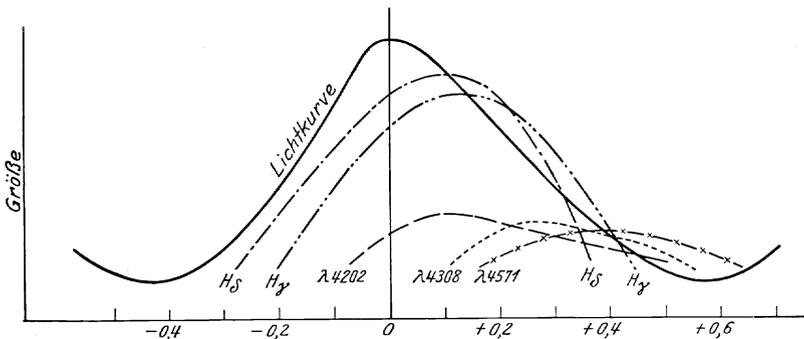


Abb. 25. Intensitätsänderungen der Emissionslinien bei *Me*-Sternen.
(Nach MERRILL, Mt. Wilson Contr. 200.)

und $H\delta$ hinzuweisen. Das Intensitätsverhältnis der beiden Emissionslinien müßte während des Lichtwechsels konstant bleiben, da es lediglich von den Übergangswahrscheinlichkeiten abhängt, die unabhängig von Temperatur und Dichte sind. Dies trifft aber keineswegs zu. Vielmehr schildert MERRILL² das Verhalten des Intensitätsverhältnisses $H\gamma:H\delta$ folgendermaßen: „The intensity ratio $H\gamma:H\delta$ in *Me* stars varies with phase in a striking manner. Typical behavior is as follows: At one-fifth of the period before maximum, phase $-0,2$, the ratio is $1/3$; it rises rapidly to $1/2$ at $-0,05$, then remains nearly constant until $+0,2$, after which it again rises rapidly to $2 1/2$ at about $+0,4$.“ Ebenso bemerkenswert sind die Änderungen des Intensitätsverhältnisses von $\lambda 4308:\lambda 4202$, zwei Eisenlinien, die zu demselben Multiplett gehören. MERRILL weist darauf hin, daß, während die Absorptionslinien ihre Intensität gemäß Temperaturänderungen in der Photosphäre während des Lichtwechsels verändern, dies nicht für die Emissionslinien zutrifft. Diese

¹ Astrophys. J. 53, 185 (1921), Mt. Wilson Contr. 200.

² Astrophys. J. 71, 285 (1930), Mt. Wilson Contr. 399.

zeigen vielmehr keine einfache Beziehung zur Temperatur der Photosphäre. Wahrscheinlich lassen sich viele Beobachtungstatsachen bei den langperiodischen Veränderlichen dann erklären, wenn man annimmt, daß die *TiO*-Banden von Molekülen absorbiert werden, die durch selektiven Strahlungsdruck *oberhalb* der Schicht getragen werden, in der die Emissionslinien entstehen.

Endlich sind noch Untersuchungen von STEBBINS¹ und JOY² über das Spektrum von *o Ceti* zu erwähnen. Die große Bedeutung dieser Arbeiten liegt darin, daß die spektralen Änderungen bei diesem Stern während des gesamten Lichtwechsels verfolgt werden konnten. Die Änderung des mittleren Spektraltyps mit der Helligkeit enthält Tabelle 25, die den Untersuchungen von JOY entnommen ist. Das Spektrum von *o Ceti* besitzt, außer zur Zeit des Helligkeitsminimums und kurz danach, Emissionslinien, von denen 49 einwandfrei als Linien des *H*, *Fe*, *Si*, *Mn* und *Mg* identifiziert werden konnten. Die Wasserstofflinien und die Linien des ionisierten Eisens erreichen ihr Intensitätsmaximum kurz nach dem Helligkeitsmaximum und vor den Linien tiefer Temperatur, deren Intensitätsmaximum auf die zweite Hälfte des absteigenden Astes der Lichtkurve fällt. Was die Absorptionslinien betrifft, so konnte JOY 44 Linien als solche des *Fe*, *V*, *Cr*, *Mn*, *Ca*, *Mg*, *Ti*, *Sr* und *Ba* identifizieren. Die zahlreichen Absorptionsbanden gehören fast ausnahmslos dem *TiO* an. Besonders bemerkenswert scheint zu sein, daß während des abnorm schwachen Maximums von *o Ceti* im Februar 1924 sonst unbeobachtete Emissionslinien und Absorptionsbanden auftraten. Vielleicht darf man hierin einen Hinweis erblicken, daß Unregelmäßigkeiten in den visuellen und photographischen Lichtkurven sich zum großen Teil auf Änderungen im Bandenspektrum zurückführen lassen.

§ 6. Die Radialgeschwindigkeiten der langperiodischen Veränderlichen. Es ist offenbar von besonderer Bedeutung auch bei den langperiodischen Veränderlichen aus Radialgeschwindigkeitsmessungen auf den Bewegungszustand der umkehrenden Schicht zu schließen. Leider sind unsere Kenntnisse auch hier wegen der Lichtschwäche der meisten Objekte sehr unvollständig und *o Ceti* ist der einzige Stern, für den bis jetzt eine aus den Absorptionslinien bestimmte Radialgeschwindigkeitskurve vorliegt. Sie läßt sich nach JOY durch die folgenden elliptischen Elemente darstellen: $P = 330^d$ (gleich der Periode des Lichtwechsels), $K = 5,9$ km/sec, $\gamma = + 58,2$ km/sec, $e = 0,20$, $\omega = 265,2^0$,

Tabelle 25. Änderungen im mittleren Spektraltyp von *o Ceti*.

m_{vis}	S
3 ^m 1	<i>M</i> 5,2
3,7	<i>M</i> 6,3
4,6	<i>M</i> 6,9
5,5	<i>M</i> 7,6
6,4	<i>M</i> 8,0
7,7	<i>M</i> 8,4
8,9	<i>M</i> 9,0

¹ Lick Obs. Bull. 2, 78 (1903), Astrophys. J. 18, 341 (1903).

² Astrophys. J. 63, 281 (1926), Mt. Wilson Contr. 311.

$a \cdot \sin i = 26200000$ km. Die Geschwindigkeitskurve ist ein Spiegelbild der Lichtkurve genau wie bei δ Cephei-Sternen, nur ist die Phasenbeziehung zwischen den beiden Kurven eine andere. Maximale Helligkeit von α Ceti fällt mit maximaler Geschwindigkeit der Entfernung, minimale Helligkeit mit maximaler Geschwindigkeit der Annäherung zusammen. Wenn wir diese Geschwindigkeitskurve wieder als Folge einer radialsymmetrischen Pulsation um einen Gleichgewichtszustand deuten dürfen, so ist das Element $a \cdot \sin i$ mit der halben Pulsationsamplitude δR zu identifizieren. Der Durchmesser von α Ceti kann auf Grund seiner radiometrischen Helligkeit und seiner effektiven Temperatur zu ungefähr 200 Sonnendurchmessern angenommen werden. PEASE¹ hat versucht, den scheinbaren Durchmesser zur Zeit maximaler

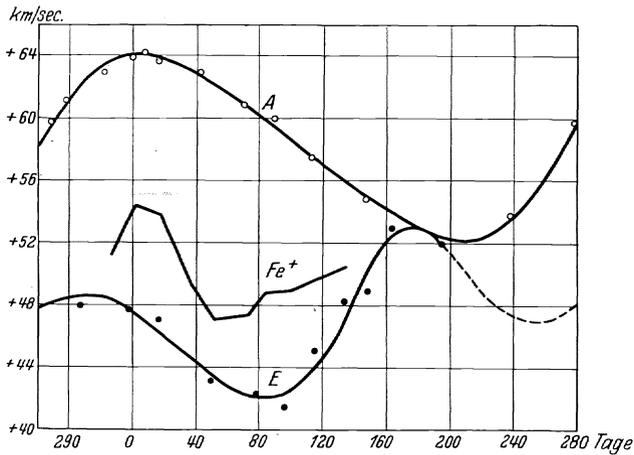


Abb. 26. Radialgeschwindigkeitskurven von α Ceti: Kurve A: aus Absorptionslinien, Kurve E: aus Emissionslinien, Kurve Fe^+ : aus Emissionslinien des ionisierten Eisens. (Nach ALFRED H. JOY, *Astrophys. Journ.* 63, 298.)

Helligkeit interferometrisch zu bestimmen und fand $0',056$. Mit dem plausiblen Wert $0'',02$ für die Parallaxe von α Ceti erhält man daraus einen Durchmesser, der ungefähr 300 Sonnendurchmessern gleichkommt. Man findet damit die rohe Abschätzung $\delta R/R \approx 0,26$, ein Wert, der wesentlich größer ist als bei den δ Cephei-Sternen. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß die bei den langperiodischen Veränderlichen gemessenen Radialgeschwindigkeitskurven nicht nur, wie bei den Cepheiden, von einer im Sterninnern vorhandenen Pulsation abhängen, sondern noch durch andere Faktoren bedingt werden. Wir kommen darauf bei dem Versuch, die beobachtete Phasenbeziehung zwischen Geschwindigkeitskurve und Lichtkurve wenigstens qualitativ verständlich zu machen, noch näher zurück.

¹ Publ. Astr. Soc. Pacific 37, 89 (1925).

Wir haben noch auf einen Unterschied im Verhalten der Emissions- und Absorptionslinien einzugehen. Tabelle 26 gibt die Verschiebungen der Emissionslinien relativ zu den Absorptionslinien für die einzelnen Phasen des Lichtwechsels von α Ceti wieder. Die Periode des Lichtwechsels beträgt 330 Tage, das Maximum der Helligkeit wird bei der

Tabelle 26. Verschiebung der Emissionslinien relativ zu den Absorptionslinien.

Phase	$\Delta(A-E)$ $\frac{\text{km}}{\text{sec}}$	Phase	$\Delta(A-E)$ $\frac{\text{km}}{\text{sec}}$	Phase	$\Delta(A-E)$ $\frac{\text{km}}{\text{sec}}$
16 ^d	+ 16,7	116 ^d	+ 12,2	194 ^d	+ 0,3
49	19,1	134	7,7	297	14,0
78	17,9	148	6,1	327	16,1
96	17,4	163	0,9		

Phase 0^d, das Minimum bei der Phase 215^d angenommen. Die Verhältnisse sind in den Abb. 26 und 27 wiedergegeben. Während des gesamten Lichtwechsels ergeben also die Emissionslinien algebraisch kleinere Radialgeschwindigkeiten als die Absorptionslinien, d. h. sie sind relativ

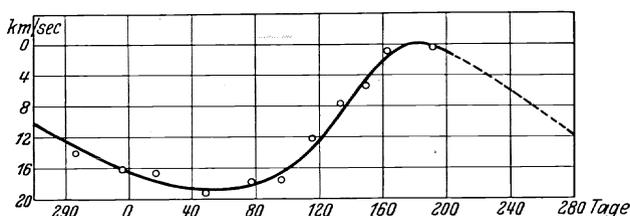


Abb. 27. Verschiebung der Emissionslinien relativ zu den Absorptionslinien bei α Ceti.
(Nach ALFRED H. JOY, Astrophys. Journ. 63, 298.)

zu den Absorptionslinien nach Violett verschoben. Die Violettverschiebung ist am größten auf der ersten Hälfte des absteigenden Astes der Lichtkurve und verläuft ungefähr in Phase mit der Intensität der Emissionslinien. Ein analoges Verhalten hat MERRILL bei den Emissionslinien von R Leo, X Oph, γ Cyg und T Cep gefunden¹. Die Bewegungsverhältnisse in den äußersten Schichten der langperiodischen Veränderlichen scheinen somit recht kompliziert zu sein. Ein spezielles Beispiel dafür ist der Stern R Aquarii. Die Radialgeschwindigkeit ergab sich aus den Emissionslinien des Me -Spektrums zu - 33 km/sec
aus den Absorptionslinien des Me -Spektrums zu - 19 km/sec
aus der Nebellinie λ 4363 zu - 25 km/sec
aus den übrigen Nebellinien zu - 10 km/sec.

Die Differenz zwischen der Radialgeschwindigkeit aus den Absorptionslinien und den Emissionslinien konnte im ganzen bei 63 Sternen

¹ Vgl. auch MERRILL u. BURWELL: Astrophys. J. 71, 285 (1930), Mt. Wilson Contr. 399.

bestimmt werden¹. Die Differenzen im Sinne $A-E$ sind, mit Ausnahme von 2 Sternen, bei denen sie -1 km/sec betragen, alle positiv und zeigen eine Korrelation mit der Periode des Lichtwechsels, die in Abb. 28 wiedergegeben ist. Die drei Punkte mit angeschriebenem S beziehen sich auf Se -Sterne, die übrigen Punkte gehören zu Me -Sternen. Auf diese Korrelation hat zuerst LUDENDORFF hingewiesen². Bildet man Mittelwerte, so erhält man

$$\begin{array}{rcl} \Delta(A-E) = + 5,7 \text{ km/sec} & P = 219^d & \\ & 12,7 & 314 \\ & 19,0 & 356. \end{array}$$

Diese Werte können als die maximalen mittleren Differenzen zwischen Absorptionslinien und Emissionslinien angesehen werden, weil die

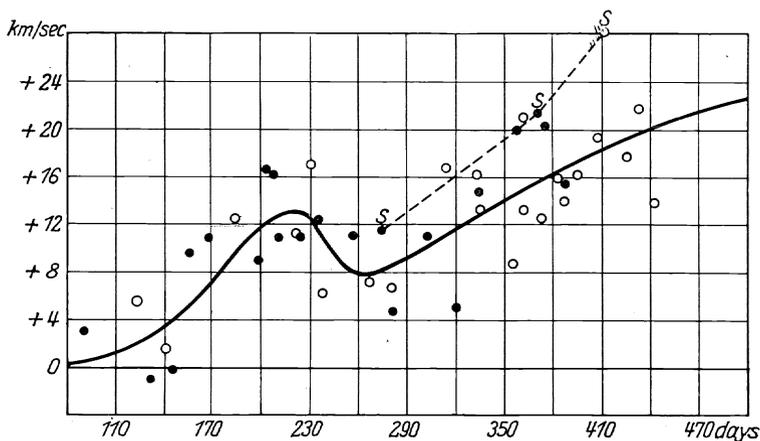


Abb. 28. Die Abhängigkeit der Verschiebung der Emissionslinien relativ zu den Absorptionslinien von der Periode. (Nach MERRILL.)

Radialgeschwindigkeitsmessungen immer in der Nähe des Helligkeitsmaximums der betreffenden Sterne ausgeführt wurden, wo, wie bei α Ceti gezeigt wurde, die Differenz im allgemeinen besonders groß sein dürfte. Die relative Amplitude der Emissionslinien gegenüber den Absorptionslinien wächst somit mit der Periode. Andererseits besteht eine Korrelation zwischen Periode und Spektraltypus, oder also auch zwischen Periode und Intensität der Absorptionsbanden. Für ein physikalisches Verständnis der Vorgänge in den Atmosphären der langperiodischen Veränderlichen scheinen diese Korrelationen von besonderer Wichtigkeit zu sein.

§ 7. Theorien zur Erklärung des Lichtwechsels der langperiodischen Veränderlichen. Eine Theorie für den Lichtwechsel der lang-

¹ MERRILL: *Astrophys. J.* **58**, 215 (1923), *Mt. Wilson Contr.* 264 und ALLEN, *Lick Bull.* **12**, 71 (1925).

² *Astr. Nachr.* **212**, 483 (1921).

periodischen Veränderlichen hat in erster Linie den folgenden Beobachtungstatsachen Rechnung zu tragen. Betrachtet man die *Gesamtstrahlung* der Sterne, so findet man

a) Amplituden des Lichtwechsels, die ihrer Größe nach vergleichbar sind mit den bei δ Cephei-Sternen beobachteten Amplituden;

b) die Existenz einer PLk von der gleichen Form wie bei δ Cephei-Sternen, d. h. die Periode nimmt zu mit zunehmender Intensität der Gesamtstrahlung.

Untersuchungen über *Wärmeindex* und *Spektraltypus* ergeben

c) die ebenfalls bei δ Cephei-Sternen beobachtete Erscheinung, daß eine Temperaturschwankung in Phase mit dem Lichtwechsel verläuft;

d) die Existenz einer PTK, die die Fortsetzung der bei δ Cephei-Sternen gefundenen PTK nach der Seite tieferer Temperatur und längerer Periode bildet.

Die Beobachtungstatsachen a bis d weisen auf einen engen Zusammenhang zwischen den langperiodischen Veränderlichen und den δ Cephei-Sternen hin. Wir haben nun die Merkmale aufzuzählen, in denen sich die beiden Klassen von veränderlichen Sternen voneinander unterscheiden. Dazu gehören

e) die sehr viel größeren Amplituden des photographischen und visuellen Lichtwechsels;

f) die häufigen Unregelmäßigkeiten in den visuellen und photographischen Lichtkurven, was Form und Amplitude betrifft;

g) die viel zahlreicheren Fälle einmaliger, periodischer oder säkularer Änderungen der Periode des visuellen und photographischen Lichtwechsels;

h) das Auftreten von in ihrer Intensität variablen Emissionslinien;

i) die Phasenbeziehung zwischen Radialgeschwindigkeitskurve und Lichtkurve.

Es ist einleuchtend, daß wir noch sehr weit von einer Theorie des Lichtwechsels der langperiodischen Veränderlichen, die die Beobachtungstatsachen a bis i befriedigend zu erklären vermag, entfernt sind. Eine solche Theorie wird auszugehen haben von den Tatsachen a bis d, die die langperiodischen Veränderlichen mit den besser bekannten und in vieler Hinsicht einfacheren δ Cephei-Sternen verbinden. Denn diese Tatsachen betreffen den *inneren* Zustand der langperiodischen Veränderlichen. Im Gegensatz dazu dürften die Tatsachen e bis i auf physikalische Vorgänge in den *äußeren* Schichten der Sterne zurückzuführen sein. Zu ihrer Erklärung ist das Studium der physikalischen Vorgänge in ausgedehnten Atmosphären äußerst geringer Dichte und niedriger Temperatur (Auftreten von unter normalen Umständen verbotenen Spektrallinien!) notwendig. Die Spaltung der Beobachtungstatsachen in die beiden obigen Gruppen wird schon dadurch nahegelegt, daß das durch die innere Struktur der Sterne bedingte *Kontinuum* der Gesamt-

strahlung nach Quantität und Qualität die gleichen Gesetzmäßigkeiten befolgt wie bei den Cepheiden, daß aber ein fundamentaler Unterschied zwischen den beiden Klassen von Sternen in dem überlagerten, durch die Struktur der Atmosphäre bedingten *Linienpektrum* besteht.

Wir können uns bei der Besprechung aufgestellter Theorien über den Lichtwechsel der langperiodischen Veränderlichen kurz fassen. Sie zerfallen im wesentlichen in drei Gruppen¹: α) periodische Ausbrüche eines kontinuierlich leuchtenden Sternes, β) Pulsationen und γ) periodische Verdunkelungen durch absorbierende Wolken. Zur Auffassung α gelangt man, wenn man der Beobachtungstatsache g eine Hauptbedeutung zumißt². Zur Gruppe β kann man adiabatische Pulsationen einer Gaskugel um einen stabilen oder überstabilen Zustand rechnen, wie sie von EDDINGTON untersucht wurden³, oder erzwungene Pulsationen um einen säkular instabilen Zustand, wie sie JEANS⁴ annimmt. Zur Gruppe γ endlich gehört die von MERRILL⁵ näher ausgearbeitete Schleiertheorie. Jeder Gruppe von Theorien gelingt die Erklärung einer gewissen Zahl von Beobachtungstatsachen, aber keine ist allgemein angenommen worden.

Die folgenden Ausführungen sollen deshalb auch nur einige Hinweise dafür sein, in welcher Richtung vielleicht ein besseres physikalisches Verständnis für die Erscheinungen bei langperiodischen Veränderlichen gefunden werden kann.

Die Beobachtungstatsachen a bis d weisen so entschieden auf eine Verwandtschaft der physikalischen Vorgänge im *Innern* der langperiodischen Veränderlichen mit den Vorgängen im *Innern* der Cepheiden hin, daß wir eine Pulsation der gleichen Art wie sie bei den Cepheiden vorliegt, als das Grundphänomen des Lichtwechsels der langperiodischen Veränderlichen ansehen wollen. Die weitere Ausarbeitung einer Theorie stößt vor allem deshalb auf Schwierigkeiten, weil nichts darüber bekannt ist, ob auch die Gesamtstrahlung Unregelmäßigkeiten von Periode zu Periode aufweist oder nicht. Wir können nur schließen, daß diese Unregelmäßigkeiten, wenn sie überhaupt auftreten, im Vergleich zu den bei den visuellen Lichtkurven beobachteten Unregelmäßigkeiten wahrscheinlich im gleichen Verhältnis verkleinert erscheinen würden, wie es die Amplituden der bolometrischen Lichtkurven im Vergleich zu denjenigen der visuellen Lichtkurven tun. Dann würden sie aber schon an der Grenze der Beobachtungsgenauigkeit liegen und wir können sagen, daß bei Betrachtung der Gesamtstrahlung Abweichungen des

¹ Siehe z. B. PAYNE: *The Stars of High Luminosity* 236 (1930).

² EDDINGTON u. PLAKIDIS: *Monthly Not.* 90, 65 (1930); PAYNE u. CAMPBELL: *Harvard Bull.* 875 (1930).

³ EDDINGTON: *Der innere Aufbau der Sterne* 255 (1928).

⁴ *Monthly Not.* 85, 797 (1925).

⁵ *Publ. Obs. Michigan* 2, 70 (1916) und *Astrophys. J.* 71, 285 (1930), *Mt. Wilson Contr.* 399.

Lichtwechsels von einem mittleren Verhalten bei den langperiodischen Veränderlichen nicht größer sein dürften, als bei den Cepheiden.

Das Grundphänomen des Lichtwechsels sei also bei beiden Klassen von veränderlichen Sternen eine Pulsation, durch deren Amplitude die Amplitude des bolometrischen Lichtwechsels und die Schwankung der effektiven Temperatur bestimmt ist. Dieser periodisch veränderliche Strahlungsstrom wird in den Atmosphären der Sterne durch Linienabsorption abgeschwächt. Dadurch wird ein Teil der Energie in die Photosphäre zurückgeschickt. Bei den δ Cephei-Sternen mit ihrem nahezu reinen Linienspektrum ist dieser „blanketing effect“, den MILNE¹ näher untersucht hat, sehr gering. Bei den langperiodischen Veränderlichen ist aber die Temperatur der Strahlung, die die Photosphäre verläßt, so niedrig, daß keine weitgehende Dissoziation der Moleküle in der Sternatmosphäre stattfindet, man also mit Bandenspektren zu rechnen hat. In der Tat ist ja das Auftreten sehr intensiver Absorptionsbanden eines der charakteristischsten Merkmale der Spektren der langperiodischen Veränderlichen. In diesem Falle kann der „blanketing effect“ recht merkliche Beträge erreichen und dadurch scheint ein wesentlicher Unterschied im Verhalten der langperiodischen Veränderlichen und der δ Cephei-Sterne bedingt zu sein. Manche Beobachtungstatsachen, wie z. B. die abnormalen Intensitätsverhältnisse der Wasserstoff-Emissionslinien, sprechen dafür, daß die Moleküle, die die (Resonanz-)Banden absorbieren, durch selektiven Strahlungsdruck oberhalb der umkehrenden Schicht getragen werden. Es würde sich also tatsächlich um eine den Stern einhüllende „Decke“ handeln, deren optische Dicke sich in Phase mit dem Lichtwechsel ändert. Das Helligkeitsmaximum (frühester Spektraltyp) fällt mit minimaler optischer Dicke, das Helligkeitsminimum (spätester Spektraltyp) mit maximaler optischer Dicke der einhüllenden „Decke“ zusammen.

In so tief liegenden Schichten, in denen sich der „blanketing effect“ nicht mehr bemerkbar macht, wird der Lichtwechsel die gleiche Phasenbeziehung zur Geschwindigkeitskurve aufweisen müssen, wie bei δ Cephei-Sternen; d. h. das Maximum des Strahlungsstroms ist in Phase mit der maximalen Geschwindigkeit der Annäherung. Wir betrachten nun auch den veränderlichen „blanketing effect“ als eine Pulsation um einen mittleren Zustand. Dann entspricht in den äußeren Schichten des Sternes der Phase maximaler Helligkeit ein negativer, der Phase minimaler Helligkeit ein positiver „blanketing effect“. D. h. während die tieferen Schichten des Sternes vom Zustand maximaler Kompression in den Zustand maximaler Expansion übergehen, werden die äußeren Schichten durch den negativen „blanketing effect“ relativ zum Gleichgewichtszustand abgekühlt, und während die tieferen Schichten vom

¹ Handbuch der Astrophysik 3 (I. Hälfte) 144 (1930).

Zustand maximaler Expansion in den Zustand maximaler Kompression zurückgehen, werden die äußeren Schichten durch den positiven „blanketing effect“ erwärmt. Dieser Effekt wirkt also stets der Pulsation der tieferen Schichten entgegen. Er erreicht aber nur bei den langperiodischen Veränderlichen wegen des Auftretens von Absorptionsbanden merkliche Beträge und kann hier bei genügender Stärke sogar eine Phasenumkehr des Pulsationszustandes in den äußersten Schichten hervorrufen, wie sie bei α Ceti aus der Radialgeschwindigkeitskurve der Absorptionslinien beobachtet wird. Es ist sehr wahrscheinlich, daß durch das Zurücksenden von Energie in die Photosphäre (und die dadurch auftretende periodische Erwärmung der äußersten Schichten) in der Sternatmosphäre keineswegs so idealisierte Bewegungsverhältnisse auftreten, wie wir sie eben zum Verständnis der Wirkungsweise des „blanketing effects“ geschildert haben, sondern kompliziertere Strömungsvorgänge stattfinden, die für das Auftreten von Emissionslinien überhaupt und für die Violettverschiebung der Emissionslinien relativ zu den Absorptionslinien verantwortlich sein dürften¹.

Wenn auch diese Überlegungen noch rein qualitativ sind, so können sie vielleicht doch als Arbeitshypothese bei Untersuchungen über veränderliche Sterne von einigem Wert sein².

V. Kapitel.

Unregelmäßige Veränderliche.

Die in diesem Kapitel zu besprechenden unregelmäßigen Veränderlichen gehören den späteren Spektralklassen *K*, *M*, *N* und *R* an. Sie sind daher in spektraler Beziehung eng verwandt mit den langperiodischen Veränderlichen. Der visuelle und photographische Lichtwechsel ist durch unregelmäßige Helligkeitsschwankungen kleiner Amplitude charakterisiert, die im allgemeinen unterhalb von zwei Größenklassen bleiben. Leider ist nichts bekannt über radiometrische Lichtkurven, die in viel größerer Näherung als visuelle oder photographische Beobachtungen, die Helligkeitsschwankungen der Gesamtstrahlung wiedergeben. Genau wie bei den langperiodischen Veränderlichen wäre auch hier zwischen Effekten zu unterscheiden, die durch Vorgänge im Innern der Sterne und durch solche in den Oberflächenschichten hervorgerufen werden. Denn auch die Spektren der unregelmäßigen Veränderlichen zeigen intensive Absorptionsbanden, durch deren Intensitätsänderungen ein Teil des visuellen und photographischen Lichtwechsels hervorgerufen sein kann. Schon bei der Diskussion von Unregelmäßigkeiten in den visuellen Lichtkurven von langperiodischen Veränderlichen sprachen wir die naheliegende Vermutung aus, daß sie im wesentlichen durch

¹ ST. JOHN u. ADAMS: *Astrophys. J.* **60**, 43 (1924), Mt. Wilson Contr. 279.

² Vgl. hierzu PAYNE u. TEN BRUGGENCATE: *Harvard Bull.* 876 (1930).

unregelmäßige Intensitätsänderungen im Bandenspektrum hervorgerufen sein könnten. Es ist verlockend, diese Vermutung auf den Lichtwechsel der unregelmäßigen Veränderlichen mit geringer Amplitude zu übertragen und die Ursache dieses Lichtwechsels weniger in unregelmäßigen Änderungen im Aufbau des Sterninnern zu suchen, als in unregelmäßigen Schwankungen der Oberflächentemperatur und daraus resultierenden Änderungen der Intensität der Absorptionsbanden. Der hier abermals nicht zu vernachlässigende „blanketing effect“ der obersten Atmosphärenschichten mag dabei eine bedeutende Rolle spielen. Etwas Endgültiges läßt sich darüber aber erst dann aussagen, wenn radiometrische Helligkeitsmessungen bei unregelmäßigen Veränderlichen vorliegen. Diese Veränderlichen zeigen außerdem schwach variable Radialgeschwindigkeiten, die auf Bewegungen in der umkehrenden Schicht schließen lassen. Ebenso wie bei den langperiodischen Veränderlichen, darf man aber die Radialgeschwindigkeitsänderungen nicht ohne weiteres als allein durch innere Pulsation verursacht ansehen, weil der Einfluß eines variablen „blanketing effect“ nicht zu vernachlässigen sein dürfte.

In PRAGERS Katalog und Ephemeriden veränderlicher Sterne sind einige Sterne als unregelmäßige Veränderliche bezeichnet, deren Spektren nicht zu den Klassen *K*, *M*, *N* oder *R* gehören, also keine intensiven Absorptionsbanden aufweisen. Ein Beispiel dafür war der Stern *SS Scuti* mit dem Spektraltyp *F8p*. Bei diesen Sternen ist es jedoch sehr wahrscheinlich, daß genauere und längere Beobachtungsreihen noch ihre Zuordnung zu einer anderen Klasse von veränderlichen Sternen möglich machen. Dies ist inzwischen bei *SS Scuti* durch TEN BRUGGENCATE¹ geschehen.

Bei anderen unregelmäßigen Veränderlichen scheinen rasche Helligkeitsschwankungen, die einem mehr oder weniger regelmäßigen Lichtwechsel geringer Amplitude überlagert sind, diesem den Charakter der Unregelmäßigkeit zu geben. Ein Beispiel dafür ist *SX Scorpii*, dessen Lichtwechsel in den Jahren 1927 und 1928 von TEN BRUGGENCATE² untersucht wurde.

Die Beobachtung unregelmäßiger Veränderlicher ist von besonderer Wichtigkeit, um Einblicke zu erhalten in die physikalischen Vorgänge in Sternatmosphären geringer Dichte, die von Strahlung relativ tiefer Temperatur durchsetzt werden. Dabei sind gleichzeitige radiometrische, visuelle, photographische und spektrale Beobachtungen, sowie Radialgeschwindigkeitsmessungen das einzige Mittel, um Aufschlüsse dieser Art zu erhalten. Die Beobachtungen sind besonders mühevoll, weil sie über einen langen Zeitraum fortgesetzt werden müssen und die zu messenden Effekte in der Regel klein sein werden.

¹ Ann. Bosscha-Sternw. 2, C 45 (1928).

² Ann. Bosscha-Sternw. 2, C 33 (1928).

VI. Kapitel.

Die halbregelmäßigen Veränderlichen.

Wesentliche Fortschritte in unseren Kenntnissen über die halbregelmäßigen Veränderlichen wurden erst in den letzten Jahren durch die Arbeiten von GERASIMOVIČ am Harvard Observatory erzielt¹. Die Anzahl dieser Veränderlichen ist klein im Vergleich zur Zahl der δ Cephei-Sterne oder der langperiodischen Veränderlichen. Sie werden am zweckmäßigsten in zwei Gruppen eingeteilt: a) periodische Veränderliche und b) zyklische Veränderliche. Die Sterne beider Gruppen zeigen im Laufe der Zeit starke Änderungen in der Form der Lichtkurve; sie unterscheiden sich jedoch wesentlich dadurch voneinander, daß bei den Sternen der Gruppe b) so starke Änderungen in der Periode des Lichtwechsels auftreten, daß man nicht mehr gut von einer bestimmten Periode sprechen kann. GERASIMOVIČ hat daher auch den zutreffenderen Namen „zyklische“ Veränderliche eingeführt. Sie können jedoch auch als unregelmäßige Veränderliche aufgefaßt werden; jedenfalls ist eine scharfe Trennung von diesen nicht möglich. Wir beginnen mit den periodischen Veränderlichen, bei denen also Periodenänderungen, wenn solche vorkommen, klein sind im Vergleich zur Periode selbst.

A. Die periodischen halbregelmäßigen Veränderlichen.

Die Gruppe der periodischen halbregelmäßigen Veränderlichen läßt sich abermals in zwei Teile spalten, nämlich in solche, die nach Periode und Spektraltyp in die SHAPLEYSche PSk passen (Kap. III, § 5) und in solche, die für ihre Periode einen zu späten Spektraltyp besitzen, um mit der PSk verträglich zu sein. Die erste Untergruppe wird auch unter dem Namen der *RV Tauri*-Sterne zusammengefaßt.

§ 1. Die *RV Tauri*-Sterne. a) *Definition und Anzahl.* Der erste Eindruck vom Lichtwechsel der *RV Tauri*-Sterne ist der der Regellosigkeit. Erst ein genaueres Studium zeigt, daß der Lichtwechsel eine bestimmte Periodizität aufweist. Die Lichtkurven besitzen Hauptminima (Hm) und Nebenminima (Nm). Die Nm liegen zeitlich in der Mitte zwischen zwei Hm. Dabei ist aber die Helligkeitsdifferenz zwischen Hm und Nm nicht konstant; manchmal fehlen die Nm vollständig und manchmal können Hm und Nm sich vertauschen. Der Lichtwechsel ist mit Temperaturschwankungen und Radialgeschwindigkeitsänderungen gekoppelt. Insofern sind diese Sterne mit den δ Cephei-Sternen und den langperiodischen Veränderlichen verwandt.

Es bedarf mühevoller Arbeit, um die Zugehörigkeit eines Veränderlichen zur Klasse der *RV Tauri*-Sterne sicherzustellen. GERASIMOVIČ zählt nur 12 Sterne als einwandfreie *RV Tauri*-Sterne. Diese sind in

¹ Harvard Circ. 321, 323, 333, 338, 340, 341 u. 342 (1927—1929).

Tabelle 27 zusammengestellt¹. Die Spalten geben nacheinander an: den Namen des Sternes; die galaktische Breite; die Periode, d. h. die Zeit

Tabelle 27. Bekannte *RV* Tauri-Sterne.

Stern	β	P	$2P$	Spektrum	Amplitude
<i>RV</i> Tau	-11 ⁰	39 ⁴ ,27	78 ⁶ ,53	K0	1 ^m ,7
<i>SS</i> Gem	+ 3	44,66	89,33	G0 — K0	1,3
<i>U</i> Mon	+ 6	46,13	92,26	G5 — K2	2,5
<i>TT</i> Oph	+27	30,54	61,08	F7e	2,3
<i>TX</i> Oph	+22	68,11	136,21	M0	2,3
<i>UZ</i> Oph	+22	43,80	77,61	F8 — K5	3,2
<i>AC</i> Her	+13	37,7	75,4	F8e — K5	1,7
<i>R</i> Sct	- 3	72,	144,	G8e — M	3,4
<i>AR</i> Sgr	-14	44,45	88,90	G	2,0
<i>DT</i> Cyg	+ 8	24,93	49,86	—	3,4
<i>R</i> Sge	-11	35,42	70,88	G3	1,6
<i>V</i> Vul	- 9	37,84	75,68	G4	1,9

zwischen aufeinanderfolgenden Minima (Hm bis Nm); die doppelte Periode, also die Zeit zwischen ähnlichen Minima (Hm bis Hm oder Nm bis Nm); den Spektraltyp und die Amplitude des Lichtwechsels (kursive Werte bedeuten photographische Amplituden). Dazu ist zu bemerken, daß die Spektren *c*-Charakter aufweisen (kleine galaktische Breite!) und daß die durchschnittliche Amplitude des Lichtwechsels größer ist als bei Cepheiden, aber kleiner als bei langperiodischen Veränderlichen.

Was die Periode betrifft, so würde man auf Grund der Lichtkurven $2P$, also die Zeit zwischen zwei Hm, als die eigentliche Periode des Lichtwechsels ansprechen, weil manchmal die Nm ganz aussetzen können. Aber die

b) *Perioden-Spektraltypkurve* weist darauf hin, daß P , die Zeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Minima (Hm bis Nm), eine fundamentalere Bedeutung haben muß als $2P$. In Tabelle 7 ist die PSk für alle periodischen Veränderlichen (Cepheiden, *RV* Tauri-Sterne und langperiodische Veränderliche) angegeben. Sie besteht nur dann, wenn bei den *RV* Tauri-Sternen die Zeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Minima als Periode angesehen wird. Auf ihre Bedeutung wurde in Kap. III, § 5 hingewiesen: Der Charakter des Lichtwechsels ist bei periodischen Veränderlichen weitgehend durch den Spektraltypus, also die effektive Temperatur bestimmt. Die *RV* Tauri-Sterne verbinden in dieser Beziehung die Cepheiden mit den langperiodischen Veränderlichen.

c) *Die fundamentale und die formale Periode*. GERASIMOVIC¹ nennt daher P die *fundamentale* und $2P$ die *formale* Periode. Es ist bemerkenswert, daß die einzelnen Radialgeschwindigkeiten eine stärkere Streuung um eine mittlere Kurve zeigen, wenn sie mit der fundamentalen Periode

¹ Harvard Circ. 341 (1929).

reduziert werden, als wenn die formale Periode zugrunde gelegt wird. Bei Benutzung der formalen Periode $2P$ ist die Radialgeschwindigkeitskurve ein Spiegelbild der Lichtkurve, wenn man von einer geringen

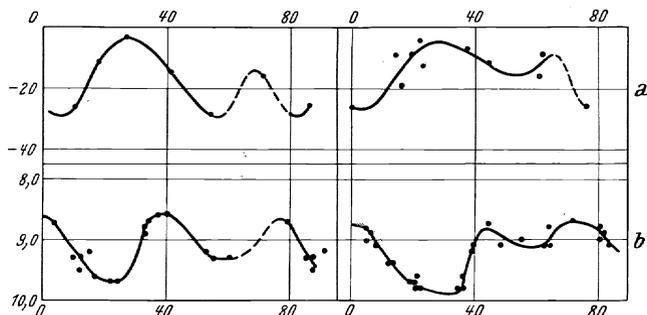


Abb. 29. Radialgeschwindigkeitskurven (a) und Lichtkurven (b) von *V Vulpeculae* in den Jahren 1922 und 1923. (Nach GERASIMOVIC, Harvard Coll. Obs. Circ. 341.)

Phasenverschiebung absieht. Allerdings sind diese Untersuchungen bisher nur bei *V Vulpeculae* und *R Sagittae* durchgeführt worden. Abb. 29

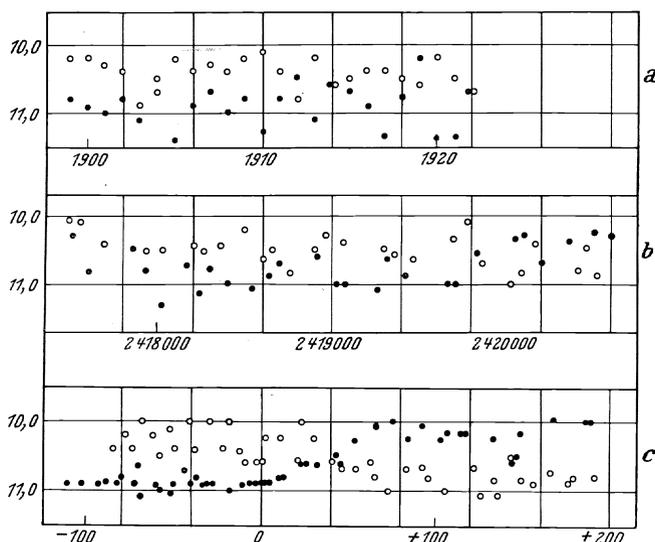


Abb. 30. Minima der geraden und ungeraden Serien für (a) *SS Geminorum*, (b) *R V Tauri* und (c) *R Sagittae*. (Nach GERASIMOVIC, Harvard Coll. Obs. Circ. 341.)

ist einer Arbeit von GERASIMOVIC¹ entnommen worden und gibt die Verhältnisse bei *V Vulpeculae* wieder.

d) *Hm* und *Nm*. Von besonderer Bedeutung ist die Veränderlichkeit der Tiefe der Minima. GERASIMOVIC unterscheidet die beiden Serien von Minima (*Hm* und *Nm*) als gerade und ungerade Serien, wobei jede

¹ Harvard Circ. 341 (1929).

Serie die Periode $2P$ besitzt. In Abb. 30 sind die Helligkeiten der Minima der beiden Serien für *SS Gem*, *RV Tau* und *R Sge* als Ordinaten, die Zeit als Abszisse aufgetragen¹. Durch Punkte und Ringe sind die Werte der beiden Serien gekennzeichnet. Es zeigt sich, daß jede Serie ihre Identität bewahrt, allerdings kann, wie bei *R Sagittae*, ein Vertauschen der mittleren Helligkeit der Minima der beiden Serien stattfinden. Es geht daraus hervor, daß auch der Periode $2P$ eine physikalische Bedeutung zukommt, und daß deshalb der Name formale Periode nicht ganz glücklich gewählt ist.

e) *Die Deutung des Lichtwechsels der RV Tauri-Sterne.* Das Nebeneinander der beiden Perioden P und $2P$, denen eine physikalische Bedeutung zukommt, legt es nahe, darin den wesentlichen Unterschied zwischen den *RV Tauri*-Sternen und den Cepheiden, sowie den langperiodischen Veränderlichen zu sehen. Offenbar treten bei den *RV Tauri*-Sternen zu dem eigentlichen Pulsationslichtwechsel (auf den die mit den δ Cephei-Sternen und den langperiodischen Veränderlichen gemeinsame PSk entschieden hinweist) noch ganz spezielle Bedingungen hinzu, die die eigenartigen Vorgänge bei den *RV Tauri*-Sternen bestimmen. Der Gedanke an ein Resonanzphänomen ist bei der Kommensurabilität der beiden Perioden besonders naheliegend und in der Tat hat GERASIMOVIČ eine Lösung in dieser Richtung gesucht: „It is therefore suggested that the fundamental cause of *RV Tauri* variability is the same as for regular Cepheids — a special condition (the double wave) indicating some unstable disturbance increased by resonance. A tentative explanation of these phenomena is proposed based on JEANS model of a rotating star“¹. (Ein rotierender Kern, der sich an der Grenze der säkularen Stabilität befindet und von einer ausgedehnten Atmosphäre umgeben ist.) Die Tatsache, daß es sich bei diesen Veränderlichen wahrscheinlich um ein spezielles Resonanzphänomen handeln muß, erklärt auch gleichzeitig ihre große Seltenheit und ist der Grund dafür, daß ihre Behandlung nicht nach den Cepheiden erfolgte, wo sie nach der PSk hingehören, sondern erst nach den langperiodischen und unregelmäßigen Veränderlichen und vor den übrigen seltenen Veränderlichen.

§ 2. Die periodischen Veränderlichen, die nicht die PSk befolgen. Dazu rechnet GERASIMOVIČ² nur die in Tabelle 28 angegebenen vier

Tabelle 28. Periodische halbregelmäßige Veränderliche später Spektraltypen.

Stern	P	S	Maximale Amplituden	Minimale Amplituden
<i>Z Leo</i>	56 ^d ,74	<i>Mb</i>	1 ^m ,3	<0 ^m ,1
<i>V UMi</i>	74,34	<i>M4</i>	0,7	<0,1
<i>TT Per</i>	83,6	<i>M6</i>	0,7	<0,1
<i>SS Cep</i>	77	<i>Mb</i>	0,4	<0,1

¹ Harvard Circ. 341 (1929).

² Harvard Circ. 342 (1929).

Sterne. Die beiden letzten Spalten der Tabelle geben die zu gewissen Zeiten beobachteten maximalen und minimalen Amplituden des Lichtwechsels an. Sie sind vielleicht mit Sternen wie *SX Scorp*ii (Kap. V) verwandt und bei der Deutung ihres Lichtwechsels wird man Rücksicht auf das vorhandene Absorptionsbandenspektrum zu nehmen haben, auf dessen Bedeutung eingehend in Kap. IV und V hingewiesen wurde. Es ist bemerkenswert, daß die Perioden des Lichtwechsels nach der PSk nicht zum Spektraltyp passen und deshalb wahrscheinlich auch nicht in fundamentaler Weise mit der Struktur des Sterninnern verknüpft sind.

B. Die zyklischen Veränderlichen.

Diese Gruppe von Sternen ist dadurch von Gruppe A zu unterscheiden, daß Änderungen in der Periode auftreten, die so groß sind, daß man kaum mehr von einer eigentlichen Periode des Lichtwechsels sprechen kann, wenigstens nicht über einen größeren Zeitraum. Die 12 Sterne, die GERASIMOVICH¹ zu den zyklischen Veränderlichen rechnet, gehören mit Ausnahme von zwei (*G 0*, *K 2*) dem *M*-Typus an und besitzen ebenfalls kleine Helligkeitsamplituden im photographischen Spektralbereich. Auch für diese Veränderlichen mögen die in Kap. IV und V gemachten Bemerkungen über den Einfluß der in *M*-Spektren vorhandenen *TiO*-Banden auf den Lichtwechsel von Bedeutung sein. Die Trennung zwischen diesen Veränderlichen und den eigentlichen unregelmäßigen Veränderlichen später Spektraltypen ist naturgemäß eine sehr wenig scharfe.

VII. Kapitel.

Die seltenen Typen von veränderlichen Sternen.

§ 1. Die *R Coronae*-Sterne. Das Charakteristische des Lichtwechsels der *R Coronae*-Sterne ist, daß die visuelle und photographische Helligkeit der Sterne in völlig unregelmäßigen Zeitintervallen mehr oder weniger plötzlich abnimmt. Die Amplitude der Helligkeitsabnahme kann ganz verschieden sein und kann bis auf 6—8 Größenklassen anwachsen.

Das Beobachtungsmaterial über diese merkwürdigen Veränderlichen ist noch sehr spärlich, vor allem, wenn man von visuellen und photographischen Lichtkurven absieht. Die physikalischen Vorgänge bei diesen Sternen lassen sich deshalb noch in keiner Weise verstehen, und wir müssen uns auf eine kurze Aufzählung bekannter Beobachtungstatsachen beschränken. Zu dieser Klasse von Veränderlichen werden nur die folgenden 11 Sterne als sichere Mitglieder gezählt²:

T Tau (Gpe), *SU Tau* (G), *Z CMa* (Pec), *UW Cen* (K), *S Aps* (R 3), *R CrB* (cGO), *XX Oph* (Pec), *RY Sgr* (GOp), *R CrA* (Gpe), *RS Tel* (R 8), *Y Mus* (?).

¹ Harvard Circ. 342 (1929).

² PAYNE: The Stars of High Luminosity 244 (1930).

Da der Spektraltyp *R* sehr nahe mit *G* verwandt ist, so scheint es, daß die *R* Coronae-Sterne nahe verwandten Spektraltypen angehören. Offenbar muß dieser Typus von Lichtwechsel ebenso an einen bestimmten nur wenig variablen physikalischen Zustand der Sterne gebunden sein, wie dies bei Cepheiden, *RV* Tauri-Sternen, langperiodischen und unregelmäßigen Veränderlichen der Fall ist. Wie die scharfen Linien im Spektrum von *R* Coronae borealis zeigen, sind die Sterne zu den Sternen großer Leuchtkraft zu rechnen.

Am besten bekannt ist der Lichtwechsel von *R* Coronae borealis. Spektrale Untersuchungen rühren von LUDENDORFF¹, sowie von JOY und HUMASON² her. Sie ergaben a) daß die Radialgeschwindigkeit des Sternes während des Lichtwechsels konstant bleibt und b) daß während des Helligkeitsminimums von 1923 Emissionslinien auftraten, die relativ zu den Absorptionslinien eine Violettverschiebung aufwiesen, die einer Dopplergeschwindigkeit von 20 km/sec entsprach. Insbesondere verwandeln sich Absorptionslinien des Ti^+ zur Zeit des Minimums in scharfe Emissionslinien. Auch die Ca^+ Linien *H* und *K* (Resonanzlinien) erschienen als Emissionslinien und kurz nach der minimalen Helligkeit als breite Emissionsbänder. Das Absorptionsspektrum blieb ziemlich unverändert.

§ 2. Die *U Geminorum*-Sterne. Bei diesen Sternen tritt, im Gegensatz zu den *R* Coronae-Sternen, eine zu gewissen Zeiten stattfindende Helligkeitszunahme auf. Die Zeitintervalle dieser Aufhellungen verraten eine etwas größere Regelmäßigkeit. Man rechnet zur Zeit 11 Sterne zu diesem Typus von Veränderlichen. Aber nur von drei unter ihnen ist etwas genaueres über das Spektrum bekannt. Diese Spektren können folgendermaßen beschrieben werden³:

SS Aur: Maximum: almost continuous, with narrow dark lines of hydrogen and helium. Color white.

U Gem: Maximum: continuous on best spectrograms. Class *F*, narrow hydrogen lines, with *H* and *K* lines.

SS Cyg: Maximum: spectrum is continuous with faint dark bands of hydrogen and helium, 20 Angstroms wide.

Minimum: strong bright bands of hydrogen and helium about 20 Angstroms wide, but not displaced. Possibly a few faint absorption lines. The spectrum of this star bears considerable resemblance to that of novae.

Die *U Geminorum*-Sterne scheinen somit im Mittel wesentlich höhere Temperaturen als die *R* Coronae-Sterne zu besitzen. Während der Ver-

¹ Publ. Astrophys. Obs. Potsdam 19, Nr 57 (1908), Astr. Nachr. 201, 439 (1915).

² Publ. Astr. Soc. Pacific 35, 325 (1923).

³ PAYNE: The Stars of High Luminosity 244 (1930).

lauf des Lichtwechsels es nahelegt, bei den *R Coronae*-Sternen den Zustand maximaler Helligkeit als den „normalen“ anzusehen, bei den *U Geminorum*-Sternen dagegen denjenigen minimaler Helligkeit, scheinen die spektralen Änderungen durch das Auftreten von Emissionslinien viel mehr dafür zu sprechen, daß der Zustand maximaler Helligkeit bei beiden Klassen den „normalen“ Zustand repräsentiert. Es ist nur sehr merkwürdig, daß bei *SS Cygni* im Minimum die Emissionsbänder keine Dopplerverschiebung relativ zu den Absorptionslinien aufzuweisen scheinen.

§ 3. Die Nova-ähnlichen Veränderlichen. Typische Beispiele der Nova-ähnlichen Veränderlichen bieten die beiden Sterne *T Pyxidis* und *RS Ophiuchi*. Ihre Verwandtschaft mit den eigentlichen neuen Sternen besteht vor allem in spektraler Hinsicht. Man hat es bei diesen Sternen sehr wahrscheinlich mit früheren Novae zu tun, die noch immer einen mehr oder weniger unregelmäßigen Lichtwechsel von ziemlich großer Amplitude aufweisen. Die Probleme der neuen Sterne sind aber so verschieden von denjenigen der gewöhnlichen veränderlichen Sterne, daß ihre Behandlung nicht in den Rahmen von Untersuchungen über veränderliche Sterne fällt.

Es gibt wohl kaum ein Gebiet der Astrophysik, von dem so tiefgehende Aufschlüsse über die Struktur der Sterne erwartet werden können, wie von einem Studium der veränderlichen Sterne. Und bei keinem Gebiet tritt die notwendige Zusammenarbeit zwischen beobachtender und theoretischer Forschung so deutlich hervor. Die Diskussion der leider oft noch recht lückenhaften astronomischen Beobachtungsergebnisse mit Hilfe moderner physikalischer Methoden dürfte besonders erfolgversprechend sein.

Abkürzungen der Sternbilder.

And = Andromeda	Cap = Capricornus	Cyg = Cygni
Ant = Antlia	Car = Carina	Del = Delphinus
Aps = Apus	Cas = Cassiopeja	Dor = Dorado
Aqr = Aquarius	Cen = Centaurus	Dra = Draco
Aql = Aquila	Cep = Cepheus	Equ = Equuleus
Ara = Ara	Cet = Cetus	Eri = Eridanus
Ari = Aries	Cha = Chamaeleon	For = Fornax
Aur = Auriga	Cir = Circinus	Gem = Gemini
Boo = Bootes	Col = Columba	Gru = Grus
Caе = Caelum	Com = Coma berenices	Her = Hercules
Cam = Camelopardalis	CrA = Corona austrina	Hor = Horologium
Cnc = Cancer	CrB = Corona borealis	Hya = Hydra
CVn = Canes venatici	Crv = Corvus	Hyi = Hydrus
CMa = Canis major	Crt = Crater	Ind = Indus
CMi = Canis minor	Cru = Crux	Lac = Lacerta

Leo = Leo	Pav = Pavo	Ser = Serpens
LMi = Leo minor	Peg = Pegasus	Sex = Sextans
Lep = Lepus	Per = Perseus	Tau = Taurus
Lib = Libra	Phe = Phoenix	Tel = Telescopium
Lup = Lupus	Pic = Pictor	Tri = Triangulum
Lyn = Lynx	Psc = Pisces	TrA = Triangulum australe
Lyr = Lyra	PsA = Piscis austrinus	Tuc = Tucana
Men = Mensa	Pup = Puppis	UMa = Ursa major
Mic = Microscopium	Pyx = Pyxis	UMi = Ursa minor
Mon = Monoceros	Ret = Reticulum	Vel = Vela
Mus = Musca	Sge = Sagitta	Vir = Virgo
Nor = Norma	Sgr = Sagittarius	Vol = Volans
Oct = Octans	Sco = Scorpius	Vul = Vulpecula
Oph = Ophiuchus	Scl = Sculptor	
Ori = Orion	Sct = Scutum	

Interferometer Methods in Astronomy.

Von F. G. PEASE, Pasadena.

Mit 9 Abbildungen.

In 1868 FIZEAU (1) pointed out the "remarkable and necessary relation" existing between the dimensions of interference fringes and of the luminous source that produced them. He called attention to the fading of the fringes when the angular diameter of the objects was no longer "nearly insensible" and stated that one might apply the principle to the measurement of star diameters.

STEPHAN (2) in 1873—74 tried this method, placing in front of the 80 cm Marseilles refractor, two lune-shaped apertures with centers 50 cm apart. He observed the interference fringes and finding them very sharp concluded that much larger apertures were necessary to measure star diameters than were then available.

It remained for MICHELSON (3) in 1890, then at Clark University, to work out this idea independently and to add to it an essential element which led to the construction of the modern stellar interferometer.

After discussing the principles in detail and giving examples of the method on laboratory objects, MICHELSON stated that inasmuch as only two small portions of the wave front were essential they might be taken from points far apart and brought into the telescope by a series of four flat mirrors mounted in periscopic fashion in front of the telescope. The principle on which the stellar interferometer works is as follows: Each point on a star is a source of light and the center of a spherical wave front at the telescope. If the star is small these wave fronts are indistinguishable from one another and the two pencils taken through the apertures produce a common interference pattern in the focus. If the angular diameter be sensible with respect to the wave-length of light, the wave fronts from different points are separated and each point produces a pattern in the focus which is displaced with respect to the others.

If the apertures on the telescope are close together there is little difference in the wave fronts and the focal pattern has great contrast or "visibility". As the apertures are moved apart, the separation of the wave fronts takes place, the fringes become less clear cut until a point is reached where overlapping is complete and the fringes have vanished entirely. If the separation of the mirrors is d , λ the wave-length of light, and α the angular diameter of the star, then $\alpha = 1.22 \frac{\lambda}{d}$. This expression

is related to the formula for a double star $\alpha = \frac{\lambda}{2d}$ by a factor $\frac{1.22}{2}$ which closely expresses the ratio of the distance between the centers of gravity of the two halves of a circular disk to its diameter.

In 1891 MICHELSON (4), using two simple apertures in front of the 12-inch Lick refractor, measured the diameters of four of Jupiter's satellites, obtaining results consistent with those found by micrometer measurements (4a).

In 1918 HALE invited MICHELSON to investigate interference phenomena with the great Mount Wilson telescopes. STEPHAN had already shown that fringes were conspicuous in the 80-cm Marseilles refractor, but his results were hidden in the volumes of the Comptes Rendus and there was a strong feeling that atmospheric effects would mask any possible interference pattern. MICHELSON (5) in 1919, experimenting with screens and apertures first with the 40-inch Yerkes refractor, then with the 60-inch and 100-inch Mount Wilson reflectors, found the fringes to be easily visible even though the seeing was rated as very poor.

J. A. ANDERSON (6) then designed an effective interferometer for measuring double stars whose separation lay within the reach of the 100-inch reflector. About two feet inside the focus is a plate carrying two small apertures whose distance apart in the converging cone can be adjusted to correspond to larger apertures in the parallel beam. The apertures can be rotated in position angle about the axis of the telescope. By setting the apertures a given separation d and rotating them, four position angles can be found for which the fringes disappear. From these position angles and the distance d the position angle and separation of the components of the double star can be derived from the formula $\alpha = \frac{\lambda}{2d}$. With this device attached to the 100-inch ANDERSON resolved the double star Capella, obtaining readings of high precision. MERRILL (7), in 1922, made further measures of Capella and other double stars.

In his paper of 1920 MICHELSON (5) suggested the use of the interferometer for the determination of stellar parallaxes and proper motions. An interferometer for testing this method was constructed and some preliminary attempts to measure stars several minutes of arc apart were made, but the experiment was not successful.

About this time the diameters of a few stars had been determined by indirect methods involving measures of apparent magnitudes, of luminosity and surface brightness [WILSING, (7a)]. The diameter of 0".051 assigned to the star Betelgeuse by EDDINGTON (8) would require apertures separated by 10 feet for its measurement, a distance beyond reach of the simple 2-aperture method used with the 100-inch reflector for double stars. Accordingly MICHELSON and PEASE designed an interferometer based on the periscopic principle suggested by MICHELSON in 1890.

This was the first instrument to use this principle and is known as the 20-foot interferometer (Fig. 1). It consists of two separate parts (1) the beam and (2) the compensating eyepiece, attached to the 100-inch reflector arranged as a Cassegrain telescope. The beam (Fig. 2) *a* is fabricated from steel, carries the four perioscopic plane mirrors *b, c, d, c*, and is bolted to the upper end of the telescope. The mirrors *c, d* are fixed in position with their centers 45 inches apart. The mirrors *b, e* are mounted on carriages which may be moved along tracks on the beam. The original mirrors were 6 inches in diameter and it was a long and tedious job

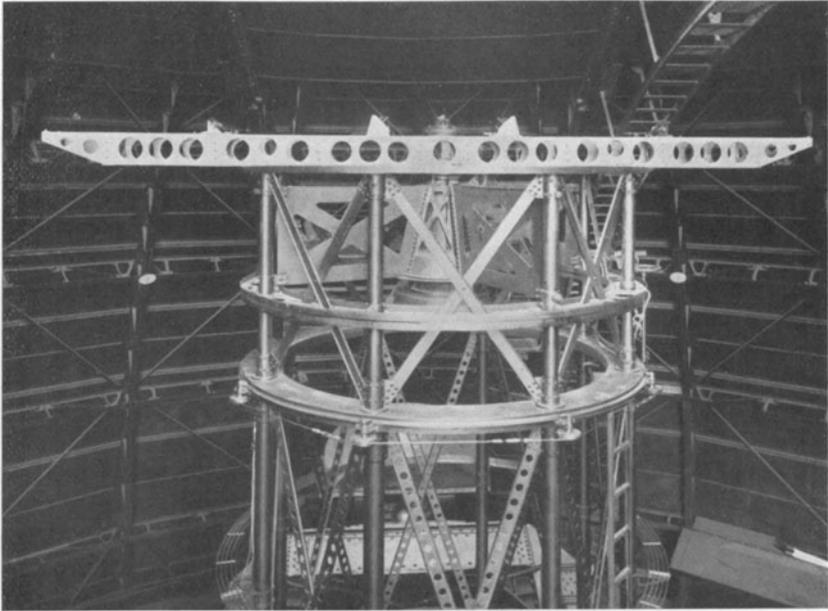


Abb. 1. Mount Wilson Observatory. Twenty-foot Interferometer Beam on 100-inch Reflector tube showing mirrors 12 ft. apart.

to make a setting. An assistant stationed on a plank beside the beam, riding the telescope, adjusted the mirrors by hand, but his movements on the telescope introduced deflections which necessitated many adjustments before satisfactory results were obtained. Further, the constant changes in flexure due to motion in right ascension required additional adjustments. Great improvement was obtained when 12-inch mirrors were installed on the beam, with carriages driven by screws simultaneously from a common motor. The superposition of the images was then made by electrically driven slow-motion mechanisms operated by the observer himself (Fig. 3). Owing to flexure, back lash in the screws, varying atmospheric refraction and lack of squaring on the beam, it was necessary to provide a simple means for equalizing the

optical paths of the two pencils of light. Motion of one of the inner mirrors provides for the larger shifts, but is too coarse for final adjustment. This was obtained by placing a block of glass about 15 mm thick in each converging pencil about two feet inside the focus. In one path the block consists of two opposed 10° wedges, one of them fixed, the other movable along its hypotenuse surface in such a way that with the first wedge it forms a plane-parallel plate whose thickness can be varied by turning a thumb screw beside the eyepiece. Since light travels faster in air than in glass, this gives a means of bringing the two parts of the same wave front together at the focus.

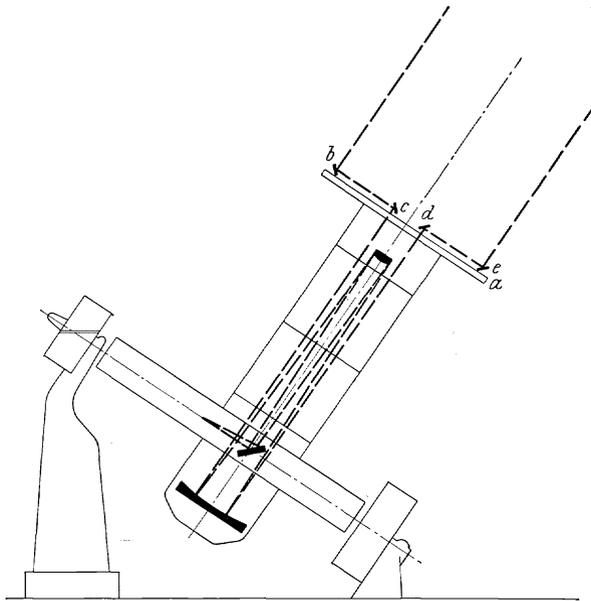


Abb. 2. Diagram of light path when using 20 ft. Interferometer with 100-inch Reflector.

The end of the telescope is covered with four quadrant-frames covered with canvas. In this are cut four apertures, two 7 inches square directly below the inner mirrors, and two 4 inches square near the north side of the tube to furnish a comparison of known visibility. Originally a number of comparison devices were employed, particularly a grating shield, whose spacing could be changed by rotation of the slats, but the spreading of the images into a long streak of light made it difficult to use. The present method of comparison is as follows: Parallel light from the two direct apertures in the canvas passes through a wooden frame in which are two apertures, one of which is 4 inches square; the other aperture is variable, from 4 to 0 inches. Visibility is

defined as the value of $\frac{2}{\frac{a_1}{a_2} + \frac{a_2}{a_1}}$, where a_1 and a_2 are the areas of the

apertures. A scale on the operating lever reads visibilities directly. Since the apertures are 45 inches apart the fringes for the direct images have the same spacing as those produced by the apertures of the interferometer. In actual work it was found convenient to have the compari-

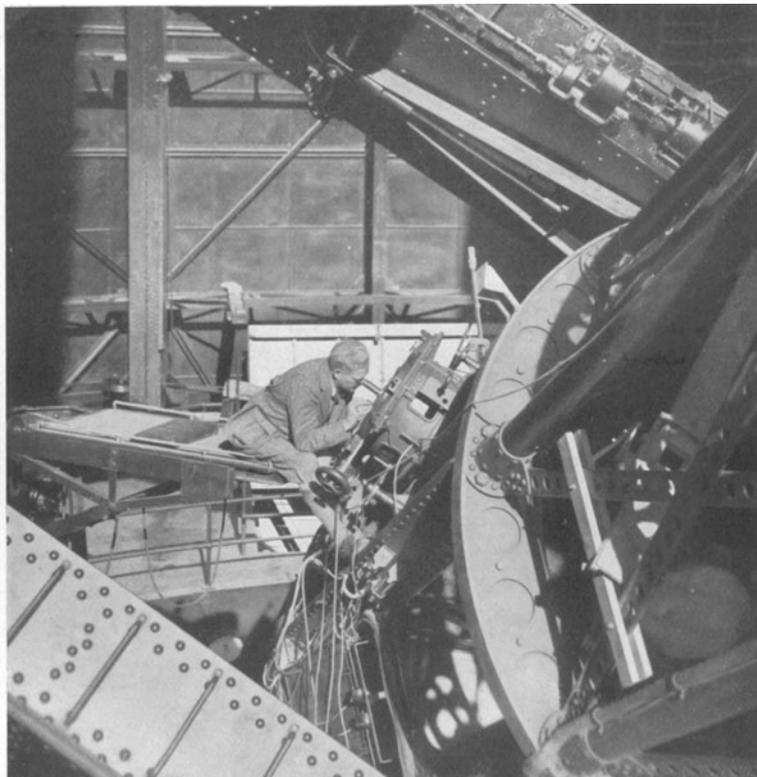


Abb. 3. Showing observer at eyepiece of 20 foot interferometer.

son image of the same intensity as the main image, and since some light is lost at the reflecting surfaces, the main apertures were made larger than the comparison apertures. This results in a larger central diffraction disk for the latter; although one component of this increases greatly as the variable aperture closes it does not seem to disturb the measurements.

It would be possible to replace the present large screen and shutter, by a small compact shield near the focus, but the present screens have been very convenient in measuring Mira and Betelgeuse with small values

of d where one simply cuts another opening in the canvas and replaces it when through.

This comparison apparatus is really a second interferometer with the distance d small and fixed. It is customary to check both interferometers on stars of known small angular diameter, which are called zero stars. From a large number of observations, made under a wide range in conditions of seeing, a tentative visibility curve (Fig. 4) has been plotted which shows the drop in visibility with a decrease in seeing. Comparison of observations of zero stars with this curve shows approximately the quality of the observations being made and about what correction to allow for the star being measured. The zero com-

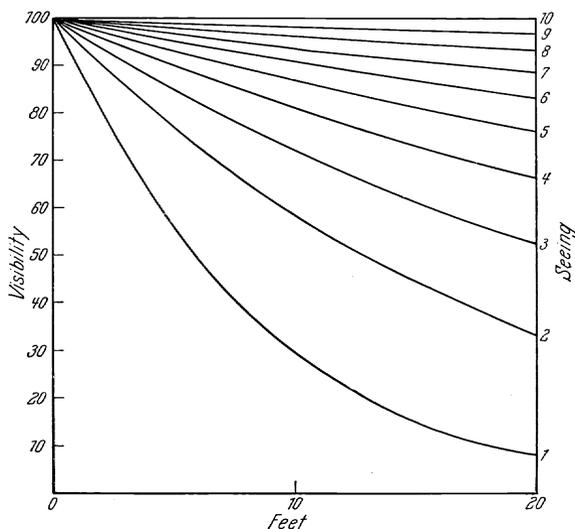


Abb. 4. Curve showing visibility for various mirror separations, seeing on scale of 10.

parison apparatus supplies an additional factor which indicates the seeing, namely the visibility at which the fringes vanish. This varies widely from 3 per cent to 100 per cent, depending upon the magnitude of the star and the seeing conditions.

After the telescope has been set upon a star, four diffraction images appear in the eyepiece field. Two of these, from the comparison apertures, are superposed by focusing the eyepiece and slightly tilting the plane parallel plate.

A slight adjustment of the wedge will then show fringes in this image. The two images from the interferometer apertures are then superposed, by means of the slow motions, a few millimeters distant from the comparison image. Count is then made of the number of turns necessary to show fringes in the interferometer image. If the number is large,

the west inner diagonal mirror is shifted to compensate for this. The amount of shift varies with the stars position and the separation of the mirrors, being greatest with the carriages near the end of the beam. No attempt is made to show both sets of fringes in the field at the same time, because flexure will constantly shift the interferometer fringes from the field of view; it is the practice to turn from one to the other with a few turns of the wedge. The comparison lever is then shifted and the visibility noted at which the fringes vanish. This gives a measure of the seeing at the time. The lever is next shifted until the comparison fringes appear to match the interferometer fringes and the visibility is recorded. Much practice leads one to make a careful study of the comparison visibilities, several times during a night and then to estimate visibilities without the aid of the comparison apparatus. This procedure is repeated with increasing separations of the mirrors, steps of several feet being taken at first and then decreased to several inches as the limit is approached. A curve of visibilities is plotted and its intersection with the zero axis noted. Seeing corrections added to this give the desired value of d .

Theoretically the visibility curve has a number of maxima and minima, but thus far no fringes have been seen beyond the first minimum. This may be due to poor seeing or to optical imperfection in the apparatus. Since visibilities as low as 3 per cent are seen on the brighter stars, a second maximum as great as 10 per cent ought to appear. There is a slight falling off of fringe visibility due to the difference in thickness of the glass used in the wedge and compensator which amounts to 10 per cent at most. Care is therefore taken to work with glasses of nearly equal thicknesses. The 20-foot interferometer was first placed on the telescope in August 1920, and fringes were observed with the mirrors 6 to 18 feet apart. It was seen that a number of improvements would make the instrument easier to operate and it was returned to the shops for these alterations.

On December 13, 1920 (9), after preliminary settings on β Persei and γ Orionis, the instrument with the mirrors 121 inches apart was turned on Betelgeuse. An extended search gave no trace of fringes. A setting on Procyon immediately afterwards showed excellent fringes. Since the seeing was good, and no change of any moment had been made in the adjustments, it was concluded that the first actual measure of a star's diameter had been made, which completely checked the calculated values of EDDINGTON and RUSSELL. On the assumption that the effective wave-length for Betelgeuse is λ 5750, its angular diameter proved to be $0''.047$; and with a parallax of $0''.018$ its linear diameter turned out to be 140×10^6 miles. Since that time many observations have been made on a number of stars, the list below giving the results of these measures.

	Spectrum	Mirror Separation Feet	Angular Diameter	Parallax	Diameter (Sun = 1)
α Bootis	<i>K</i> 0	24	0".020	0".080	27
α Tauri	<i>K</i> 5	24	0.020	0.057	38
α Orionis	<i>M</i> 0	10	0.047	0.017	300
		14	0.034		210
β Pegasi	<i>M</i> 5	22	0.021	0.016	40
α Herculis	<i>M</i> 8	16	0.030	0.008	400
σ Ceti	<i>M</i> 7	10	0.047	0.02	250
α Scorpii	<i>M</i> 0	12	0.040	0.0095	450

In the course of the work it was found that the diameter of Betelgeuse varied at different times between the original value 0".047 and 0".034. The magnitude and the spectrum of Betelgeuse have been found to vary over a six year period, but so far no definite connection has been found between the measured diameter and these periodic variations. This is a problem which may be solved with the new 50-foot interferometer, since all the time of this instrument is available for the purpose while that with the 100-inch telescope was limited. In many cases the interferometer on the 100-inch was rotated in position angle to determine whether any difference in diameter could be detected or whether Betelgeuse were a double star. Aside from variations common to all stars nothing of this nature was found.

RUSSELL computed the probable elements of the spectroscopic double star Mizar and found the separation of the components when near periastron to lie within the range of the 20-foot interferometer. Observations (10) showed excellent agreement with the spectroscopic orbit and with the parallax deduced from the Ursa Major group motion. Throughout this work the observations were made by PEASE, although MICHELSON, who spent his summers at Mount Wilson measuring the velocity of light and the ether drift, entered freely into the many discussions and suggested remedies for the numerous difficulties that arose.

Because of the need for measures of stars of earlier type and of smaller diameter on the basis of experience gained in the use of the 20-foot instrument HALE (11) decided in 1922 to proceed with the construction of a 50-foot interferometer. Since the first measures of Betelgeuse many designs for a stellar interferometer had been developed and discussed, particularly with regard to their relative cost and ease of operation. These included, *a*, equatorial types, and *b*, coelostat types, with sub-types providing for observations in any position angle and in a single position angle only. MICHELSON suggested an equatorial system in which the separation of the mirrors was obtained by opening the two leaves of a hinge.

RUSSELL investigated the possible uses of a large universal instrument, but found that the number of double stars that could be thus measured was practically negligible, either on account of their great

separations or their faintness. Mizar of course could be measured with such an instrument, but it was decided that further work with the



Abb. 5. 50 foot interferometer seen from the North.



Abb. 6. 50 foot interferometer seen from the South.

20-foot beam and the measurement of $E-W$ components with the new interferometer would give all the necessary data.

The type finally chosen is one designed by HALE and PEASE (12, 13) and has the form of a cantilever bridge supported on the north end of a short polar axis (Figs. 5, 6, 7). It lies in an $E-W$ plane perpen-

dicular to the polar axis and works from 2 hours east to 2 hours west of the meridian. It is housed in a building, the lower half of which is concrete. The upper half is a movable metal shed which can be rolled to the east on a trestle when observations are to be made. On the upper side of the bridge are the two fixed flat mirrors with centers 30 inches apart and the two outer mirrors on carriages, movable along carefully aligned tracks bolted to the top of the bridge. The mirrors are of pyrex, 15 inches in diameter and have electrically controlled slow



Abb. 7. The 50 foot interferometer showing pedestal, mirrorcell and wormsector.

motions for superposing the images. The outer diagonal mirrors rotate about a common axis parallel to the tracks for motion in declination.

The actual available aperture depends upon the declination, the full elliptical aperture being available at the equator and the two crossed apertures at the poles. The mirror carriages are driven by independent motors through herring-bone rack and gears and have both fast and slow motions. The mirrors may be separated any distance from 6 to 50 feet, their positions being read by vernier and scales fastened to the tracks. The declination and the mirror separation are read through a common telescope and a periscopic system of mirrors from a point directly beside the observing eyepiece.

In this type of interferometer the celestial coordinates of the two superposed fields are inclined to each other (except at the equator) in the eyepiece field but no serious effect seems to be induced by this difference in orientation.

At the under side of the beam stands the concave mirror with its adjustable cell bolted to the frame. The mirror is of glass, 18 feet in focal length, 1 meter in aperture and is supported in its cell by three plates underneath and four arcs around its edge. The cell is lined with corkboard for temperature insulation and provided with a wooden cover when not in use.

The light path is shown in Fig. 8. Two beams of parallel light from the star are reflected from the outer diagonal mirrors *AA* to the inner diagonal mirrors *BB*, thence downward to the concave mirror *C*. From

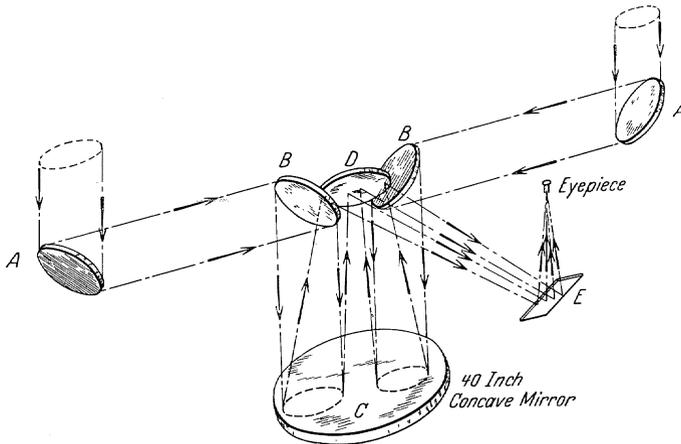


Abb. 8. Diagram of light path in 50 foot interferometer.

this mirror the converging beams pass upward to the diagonal flat *D*, thence southward and downward to the diagonal flat *E*, through the compensating wedges into the eyepiece. The last three elements are contained in a steel tube which for ease of observation may be rotated into various positions and which is called the "goose neck". The bridge is 54½ feet long, and tapers toward the ends. Its central section is 10 feet deep and 4½ feet square. On its north face is bolted a worm wheel sector of 100 inches radius. The worm is driven by a typical self-winding conical governor, weight-driven clock. A gear box between the worm and the clock contains the necessary clutches and gearing for fast and slow motions in right ascension. The pedestal is constructed of steel and its four adjusting screws stand on foot blocks about 16 feet apart.

The fixed portion of the house is 60 feet long, 20 feet wide and 26 feet high. The movable portion has a rolling shutter in the west end which

must be raised before the house can be moved to the east. The house cannot be moved unless the instrument stands on the meridian.

Observations are made from a platform which extends above the pedestal at the south side of the bridge. At the observer's right hand is the control board with all the buttons for controlling the instrument motions and the lights (Fig. 9). The position settings are made by circles just as with any equatorial telescope. The outer mirrors are then placed accurately by means of their scales. A low power (1-inch focus) eyepiece is first used while superposing the image in the center

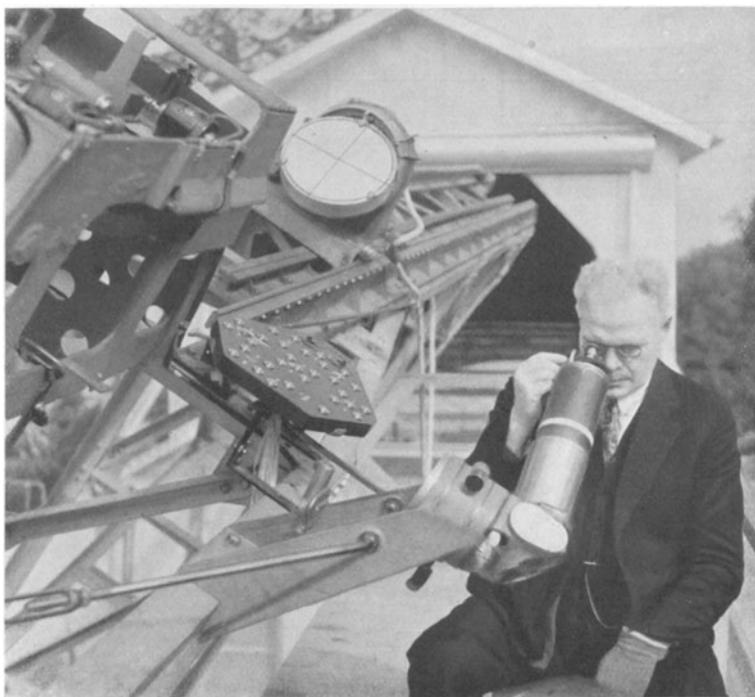


Abb. 9. Upper part of interferometer showing control board and observer at eyepiece.

of the field, and then a $\frac{1}{5}$ -inch eyepiece, consisting of a simple plano-convex lens, is used to view the fringes. Manipulation of the wedge with several settings of the east inner mirror soon yields fringes across the star image. Thus far all observations for visibility have been visual estimates based on previous experience and have been found to be quite consistent. It is planned, however, to add a visibility comparison from an artificial source.

The few preliminary measures made with the 50-foot interferometer are of special interest in that the diameters found for Arcturus and Betelgeuse do not deviate from those obtained with the 20-foot beam.

A few measures on β Andromeda indicate that its diameter is close to the calculated value of $0''.016$, corresponding to a mirror separation of 30 feet.

Excellent fringes have been seen on Altair with the mirrors separated 42 feet. It is estimated that stars as faint as the fourth magnitude may be measured; and while 25 stars should show complete disappearance of the fringes, others can be measured by extrapolating their visibility curves.

During the investigation POKROWSKY'S (14) method of measuring angular diameters with elliptically polarized light was tried. Some rearrangements were made in the apparatus in order to obtain relatively large apertures without the use of large crystals, but no success was obtained. Later EDDINGTON (15) and E. FREUNDLICH u. K. KÜHNE (16) investigated the problem and found the method itself at fault.

MICHELSON followed the development of the interferometer with keen interest and it was a source of great satisfaction to him to witness the completion of the 50-foot instrument a half century after his ideas were first presented.

Carnegie Institution of Washington Mount Wilson Observatory

July 1931.

Bibliography.

1. FIZEAU: C. r. **66**, 1005 (1868).
2. STEPHAN: Ebenda **76**, 1008 (1873); **78**, 1008 (1874).
3. MICHELSON: Philosophic. Mag. (5), **30**, 1 (1890).
4. — Pub. A. S. P. **3**, 274 (1891).
- 4a. SCHWARZSCHILD A.N. 3335 (1896).
5. MICHELSON: Ap. Jr. **51**, 257 (1920).
6. ANDERSON: Ebenda **51**, 263 (1920).
7. MERRILL: Ebenda **54**, 40 (1922).
- 7a. WILSING: Publ. Astrophys. Obs. Potsdam Nr. 76 (1920).
8. EDDINGTON: B. A. A. Report **42** (1920).
9. MICHELSON and PEASE: Ap. Jr. **53**, 249 (1921).
10. PEASE: Proc. nat. Acad. Sci. U. S. A. **11**, 356 (1925).
11. HALE: La Nature **110**, 482 (1922).
12. PEASE: Armour Engineer **16**, 125 (1925).
13. — Sci. Amer. **143**, 290 (1930).
14. POKROWSKY: Ap. Jr. **36**, 156 (1912).
15. EDDINGTON: Monthly Notices, R. A. S. **87**, 34 (1926).
16. K. KÜHNE, Diss. Leipzig 1930 and E. FREUNDLICH u. K. KÜHNE: A. N. 5584 (1928).

Die neue Feldtheorie Einsteins.

Von CORNEL LANCZOS, Frankfurt a. M.¹

Inhaltsverzeichnis.		Seite
Einleitung		97
I. Gelöste und ungelöste Probleme der früheren Relativitätstheorie		98
1. Stellung der Relativitätstheorie zu anderen physikalischen Theorien		98
2. Gravitation und Elektrizität; das Problem der Materie . . .		105
3. Materie als Singularität. Feldgleichungen und Bewegungsgesetz		107
4. Die Materie als Eigenlösung		110
5. Die Frage der universellen Konstanten		113
II. Erweiterungen der RIEMANNSchen Geometrie; der Fernparallelismus		114
6. Verallgemeinerungen der RIEMANNSchen Geometrie. Die Verschiebungsgrößen Γ_{ik}^α		114
7. Die neue Lösung EINSTEINS: der Fernparallelismus		115
8. Die Fundamentalgrößen der neuen Geometrie. Verschwinden des RIEMANNSchen Krümmungstensors. Der fundamentale Krümmungstensor $A_{\mu\nu}^\alpha$		117
9. Die Frage der Feldgleichungen; Unzulänglichkeit des HAMILTONschen Prinzips		120
10. Die Kompatibilität kovarianter Gleichungssysteme		120
11. Die Überbestimmung als leitendes Prinzip beim Aufstellen der Feldgleichungen		123
12. Folgerungen aus den Feldgleichungen. Schwache Felder; das elektromagnetische Feld. Strenge Lösungen; statische Gravitationsfelder		124
13. RIEMANNSche Geometrie — EINSTEINSche Geometrie		126
III. Neuere Beobachtungen auf dem Gebiete der relativistischen Gravitationseffekte		127
14. Die Frage der experimentellen Bestätigung der relativistischen Effekte.		127
Literaturverzeichnis		131

Einleitung.

Dem Charakter dieser Sammlung entsprechend soll im folgenden nicht von dem formalen Aufbau jener neuen Theorie die Rede sein, die von EINSTEIN seit einigen Jahren mit großem Ernst und Nachdruck vertreten wird, sondern von ihrem gedanklichen Inhalt. Hinter dem Formalismus, der in den Originalmitteilungen durch die Kürze der Darstellung stark in den Vordergrund tritt, steckt eine tiefbegründete Gedankenwelt, die in ihren wesentlichen Zügen zu verstehen auch für jemanden zu-

¹ Z. Zt. Purdue University Lafayette (Indiana), U. S. A.

gänglich werden kann, dem die Durcharbeitung einzelner Formeln eine allzu große Belastung bedeutet, vorausgesetzt nur, daß er eine gewisse allgemeine geistige Einstellung für die Wesensart der Mathematik mit sich bringt: — eine Forderung, die heute auch an den Experimentalphysiker zu stellen ist (vielleicht in höherem Maße als in früheren Zeiten), und überhaupt an jeden, der sich mit Physik beschäftigen will. Es erscheint darum das Unternehmen nicht ganz aussichtslos, eine an und für sich sehr abstrakte Theorie in ihren großen Linien und Tendenzen einem weiteren Kreise näher zu bringen.

Es mußte dabei ganz wesentlich auf die frühere Relativitätstheorie zurückgegriffen werden, aus der sich die Problemstellung ebenso wie die ganze geistige Richtung entwickelt hat, die zur neuen Theorie führte. Das Eindringen in diese Geistesart ist eine unumgängliche Vorbedingung zum Verständnis für den neuen Lösungsversuch EINSTEINS und überhaupt zu jeder Stellungnahme in diesem Problemkreis. Der anschauliche Gehalt der Relativitätstheorie ist bereits im 1. Band dieser Sammlung (1922) in einem Artikel von THIRRING (28) auseinandergesetzt worden. Hier aber galt es, auf jene eigenartige abstrakte Problematik einzugehen, welche die Relativitätstheorie wie keine andere physikalische Theorie charakterisiert, auf jenes Dichterische und Romantische, das in gleicher Weise der Grund war für die begeisterte Aufnahme wie für die schroffe Ablehnung dieser Schöpfung. Mit diesem Fragenkreis beschäftigt sich der erste Teil der Abhandlung. Er charakterisiert die Situation nach Abschluß der allgemeinen Relativitätstheorie. Auf dem so gewonnenen Fundament aufbauend folgt im zweiten Teil die Darstellung der jüngsten Entwicklungsphase EINSTEINS, der „einheitlichen Feldtheorie“. In einem letzten Kapitel wird auf die Frage der experimentellen Bestätigungen der von der Relativitätstheorie geforderten Effekte eingegangen.

I. Gelöste und ungelöste Probleme der früheren Relativitätstheorie.

1. Stellung der Relativitätstheorie zu anderen physikalischen Theorien. Der große Aufschwung der atomphysikalischen Forschung, der in den letzten Jahren der Entdeckung der Wellenmechanik gefolgt ist, die vielfach geänderten Gesichtspunkte, die durch die physikalische Interpretation eines noch nicht in allen Punkten begriffenen Formalismus aufgetaucht sind, ließ die Anteilnahme an den rein relativistischen Problemen, die noch zu Anfang des Jahrhunderts im Brennpunkt des Interesses standen und dann später nach Entdeckung der allgemeinen Relativitätstheorie von neuem alle Gemüter bewegten: stark in den Hintergrund treten. Nicht etwa, als wenn alle Konsequenzen der neuen Lehre schon gezogen wären und das ganze Gebäude klar und abgeschlossen vor uns stünde. Eine Problematik von solchen Ausmaßen, wie sie die Relativitätstheorie

aufgerollt hat, kann unmöglich schon auf den ersten Wurf aufgeheilt und erledigt sein und keine Zukunftsmöglichkeiten in sich bergen. Und dennoch hat man sich — und diese Ansicht ist heute allgemein verbreitet — über die Rolle der Relativitätstheorie in der Entwicklung der Wissenschaft ein eigenartig bestimmtes Urteil gebildet. Man erblickt in ihr den letzten Ausläufer und Vollender der klassischen Physik, also das letzte Glied einer nunmehr abgeschlossenen Epoche, die nur in unvollständiger Weise dem Naturgeschehen gerecht werden kann, da sie gegenüber dem überall eingreifenden Wirkungsquantum aus prinzipiellen Gründen versagen muß. Dieses Urteil, das der wahren Bedeutung der Relativitätstheorie in keiner Weise gerecht wird, ist ohne Zweifel tief begründet und nicht etwa auf bloß äußerliche Motive zurückzuführen. Wie solche z. B. wären, daß die Relativitätstheorie bis jetzt noch keine wesentlich neuen Gesichtspunkte für die Probleme der Atomforschung liefern konnte, oder, daß der mathematische Formalismus, den die Relativitätstheorie in den Vordergrund schiebt, so gänzlich von dem verschieden ist, was die Atommechanik benötigt. Diese Unterschiede würden noch nichts gegen die Hoffnung beweisen, die beiden Forschungsgebiete, von verschiedenen Richtungen kommend, eines Tages „aufeinander stoßen“ zu sehen. Die Verneinung liegt tiefer. Sie hat ihre Wurzeln in der ganzen *geistigen Haltung*, die der modernen Forschung zugrunde liegt und die von Haus aus und ihrer ganzen Veranlagung nach prinzipiell verschieden ist von jener geistigen Haltung, aus der die Relativitätstheorie erwachsen ist. Wir können sie als die „positivistische“ bezeichnen, im Gegensatz zur „metaphysisch-realistischen“ Verankerung der Relativitätstheorie. Wir benutzen hier zwei Attribute, deren Mißverstehen nicht zu befürchten ist in Anbetracht der vielfachen prägnanten Ausführungen PLANCKS (25, 26), der diese beiden möglichen Formen naturwissenschaftlicher Weltanschauung mit großer Entschiedenheit und Eindringlichkeit des öfteren einander gegenübergestellt hat.

Daß die Physik als Erfahrungswissenschaft einen stark positivistischen Anstrich hat, ist selbstverständlich. Es geschah jedoch in der Relativitätstheorie — wir denken hier insbesondere an die allgemeine — etwas Einzigartiges und vielleicht auch einzigartig Bleibendes. Es geschah, daß der „metaphysische“ Gedanke, also die logisch-konstruktive Phantasie, in Geheimnisse der Natur Einblick gewann, die auf rein empirischem Wege zu erlangen wohl nie möglich gewesen wäre. Nicht etwa, als wenn das logisch-konstruktive „Vorahnen“ von Zusammenhängen etwas gänzlich Neues und Überraschendes in der Geschichte der Physik darstellte. Jede theoretische Entdeckung, sei es das Schweregesetz NEWTONS, sei es die elektromagnetische Lichttheorie MAXWELLS, sei es die Wellenmechanik SCHRÖDINGERS, enthält dieses Element des intuitiven Apriori als integrierenden Bestandteil. Aber dafür gibt es kein Beispiel in der ganzen Geschichte der exakten Wissenschaften, daß eine

einzigste Erfahrungstatsache: die strenge Proportionalität zwischen schwerer und träger Masse, dem nach Verstehen ringenden Denken eine ungeahnte Problematik aufrüllt und durch die erleuchtete Phantasie in ihre letzten Konsequenzen ausgetragenen Veranlassung gibt zu Erkenntnissen umfassendster Art, Erkenntnissen, die eine neue Epoche begründen in der Erforschung der Natur, da sie für die primärsten Bausteine des Universums: für Raum und Zeit, eine gänzlich neue, den alten Rahmen in weite Fernen hinausrückende Struktur entdecken.

Diese Tatsache gibt der Relativitätstheorie ein eigenes Gepräge in der Geschichte der theoretischen Forschung. Nicht etwa, als wenn wirklichkeitsfremdes Spintisieren am Werke wäre und infolge eines glücklichen Zufalls den Sieg über mühsame experimentelle Kleinarbeit davontragen würde. Nicht auf philosophischem Wege wird versucht, der Natur näherzukommen. Aber das, was die Philosophie anstrebte: über die Einzelerkenntnis hinaus zu einem das ganze Sein umfassenden Weltbild zu gelangen, taucht unter veränderten Bedingungen, in anderer Sprache, von derselben Sehnsucht, aber von ganz anderem Geiste erfüllt, als ferne Möglichkeit am Horizonte auf. Der erste Schritt ist getan, dieser Schritt weist aber gleich nach ungeahnten neuen Perspektiven und gibt uns die Zuversicht, auf dem richtigen Wege zu sein.

„Die Zahl ist das Maß aller Dinge“: — dieser uralte Weisheitsspruch der Pythagoräer hat sich immer und immer wieder als tiefste Wahrheit erwiesen. So kann es also nur der mathematischen Phantasie gegeben sein, die Wirklichkeit in adäquater Weise zu verstehen. Die vollständige Abbildbarkeit aller Qualitäten auf Quantitäten, das Bestehen strenger funktionaler Beziehungen zwischen diesen Quantitäten hat sich für uns längst zur Gewißheit erhärtet. Es ist aber noch ein Unterschied, ob die Welt in *einzelne*, weiter nicht auflösbare funktionale Beziehungen zerfällt, oder ob hinter diesen Beziehungen, die aus dem Zusammenhang herausgerissen als weiter nicht zu verstehende, also *axiomatisch* gegebene Gesetzmäßigkeiten erscheinen, ein großer, einheitlicher Plan liegt, ein „universelles Weltgesetz“, das Alles zu einer Einheit verbindet, wobei das Einzelgesetz nur als individuelle Verwirklichung des Weltgesetzes erscheint, in dem Sinne etwa, wie das Gesetz von der Winkelsumme des Dreiecks keine selbständige Bedeutung hat, sondern eine Konsequenz der Grundaxiome darstellt. Diese höhere Synthese im Sinne des die Welt durchdringenden „*νοῦς*“ des ARISTOTELES, im Sinne der „*more-geometrico*“-Erkenntnis SPINOZAS, ist für die exakte Physik zum ersten Male durch die Relativitätstheorie entdeckt worden.

Das EINSTEINSche Gravitationsgesetz verhält sich zum NEWTONschen ebenso, wie dieses sich zu den KEPLERSchen Gesetzen verhält. Die aus der Erfahrung gewonnenen unter sich scheinbar unabhängigen KEPLERSchen Gesetze wurden durch NEWTON in ein einziges universelles Gesetz zusammengefaßt. Durch diese großartige Synthese war ein gewisser Ab-

schluß erreicht, das Problem der Gravitation schien gelöst. Das Gesetz *selbst* mußte man aber hinnehmen, wie es gegeben war, als ein von der Natur geprägtes Axiom. Weshalb gerade Masse mal Beschleunigung als bewegende Kraft zu setzen ist, weshalb die schwere Masse sich immer streng proportional zur trägen verhält, weshalb das Gesetz mit $\frac{1}{\gamma^2}$ geht: das zu ergründen hatte man keinerlei Anhaltspunkte. — Vielleicht ist eine solche Fragestellung überhaupt unerlaubt, man hat die Natur zu nehmen, wie sie ist, im Sinne des „hypotheses non fingo“, und jeder Deutungsversuch fällt in das Gebiet metaphysischer Spielerei? Aber jenes Äquivalenzgesetz, anscheinend mit aller Strenge erfüllt, deutete doch mit großer Wahrscheinlichkeit nach einem noch unbekanntem Zusammenhang, der der Schwerkraft etwas Rätselhaftes verlieh. Und als EINSTEIN die Lösung des Rätsels fand, war gleichzeitig jene höhere Synthese vollzogen, von der aus das NEWTONSche Gesetz nicht mehr als letztes Axiom erschien, sondern als Ausfluß eines höheren, umfassenderen Prinzips, das in seiner logischen Struktur dem Begreifen ganz klar vor Augen lag.

Die Gravitationskraft ist gar keine wirkliche Kraft, sondern eine Scheinkraft, entsprungen dem Umstande, daß wir uns den Raum als euklidisch vorzustellen pflegen, während er in Wirklichkeit ein gekrümmter, RIEMANNScher Raum ist. Dieser Scheinkraftcharakter der Gravitation hatte sofort die rätselhafte Äquivalenz von schwerer und träger Masse zur Folge. Aber auch das Bewegungsgesetz erhielt eine überaus elementare Formulierung: an Stelle des Beschleunigungsgesetzes trat das einleuchtende geometrische Prinzip der kürzesten Verbindungslinie, als natürliche Verallgemeinerung des Trägheitsgesetzes. Und was das Abstandsgesetz anbelangt, so erschien dieses als Folge der geometrischen Struktur der Mannigfaltigkeit, geformt durch die Feldgesetze, die an Stelle der euklidischen Axiome traten, in Gestalt von Differentialgleichungen, entsprechend dem Nahwirkungscharakter jener von RIEMANN entdeckten neuen Geometrie: der Differentialgeometrie.

Der Skeptiker freilich wird fragen: Weshalb gerade die RIEMANNSche Geometrie? Weshalb gerade die Feldgleichungen $R_{ik} = 0$? In der Tat besteht für uns eine tiefgehende Schwierigkeit im mathematischen Verstehen der Naturgesetze, über die wir in gewisser Beziehung vielleicht überhaupt nicht hinwegkommen können. Die Mathematik liefert in gewisser Hinsicht *zuviel*. Wir können verschiedene Systeme aufbauen und haben keine Möglichkeit, unter diesen a priori auf rein logischem Wege zu entscheiden, weshalb die eine und nicht die andere Alternative gewählt werden soll. Die euklidische Geometrie ist rein logisch ebenso möglich, wie die RIEMANNSche, sie können aber nicht beide gleichzeitig nebeneinander existieren, es muß zwischen ihnen gewählt werden im Sinne eines Entweder-Oder. Wie soll das geschehen?

Die Lösung EINSTEINS ist von klassischer Einfachheit und darum von suggestiver Kraft. Die euklidische Geometrie ist ein Spezialfall der RIEMANNschen Geometrie, und zwar ein Fall äußerster Symmetrie, gewissermaßen der „entartete Fall“. Da in ihr alle Punkte des Raumes eine vollständig gleichwertige Rolle spielen, kommt sie für das Programm, Physik und Geometrie zu verbinden, nicht in Frage. Daß aber die Geometrie RIEMANNsch sein muß, wenn sie schon nicht euklidisch ist, ist gar nicht anders denkbar, sonst würde die euklidische Metrik nicht einmal angenähert, nicht einmal prinzipiell gelten und zu so einer Annahme haben wir gar keinen Grund. Die RIEMANNsche Geometrie ist aber eine Infinitesimalgeometrie, ihre Gesetze können nur den Charakter von Differentialgleichungen haben, müssen also „Feldgesetze“ sein, wie wir deren Walten ja auch sonst überall in der Natur beobachten. Sie müssen „allgemein kovariant“ sein, d. h., sie dürfen vom gewählten Bezugssystem nicht abhängen, denn Koordinaten sind zufällige Bestimmungsstücke, die nach Belieben gewählt und geändert werden können, die prinzipielle Auszeichnung eines bestimmten Koordinatensystems wäre geometrisch sinnlos. Es gilt also, für den „Maßtensor“ g_{ik} , der die fundamentale Größe in der RIEMANNschen Geometrie ist, und die Mannigfaltigkeit eindeutig charakterisiert, Differentialgleichungen aufzustellen, die allgemein kovariant sind. Der Maßtensor ist ein symmetrischer Tensor zweiter Ordnung, und da die Zahl der Gleichungen ebenso groß sein muß, wie die Zahl der Unbekannten, muß das Gleichungssystem in Form eines symmetrischen Tensors zweiter Ordnung auftreten. Kovariante Differentialgleichungen erster Ordnung gibt es nicht, das Gleichungssystem muß also mindestens von *zweiter* Ordnung sein. Fordert man das, so kommt man eindeutig zu den von EINSTEIN aufgestellten Feldgleichungen $R_{ik} = 0$.

Diese Synthese zwischen Gravitation und Geometrie ist in der Tat ein wunderbares Beispiel für die Harmonie zwischen mathematischer Vernunft und Weltvernunft. Daß sie nur eine Teilsynthese darstellt und einer tieferen Problematik gegenüber noch nicht ausreicht, werden wir im nächsten Kapitel sehen und im Anschluß daran die neueren Bemühungen EINSTEINS zur Erlangung einer höheren Synthese besprechen. Schon auf dieser Stufe aber erkennen wir das große Programm und den spezifischen Charakter der Relativitätstheorie: *das logisch-deduktive Eindringen in die Natur, unter Voraussetzung ihrer Universalität und Verstehbarkeit, und im Vertrauen auf das mathematische Gesetz*. Mag die Verwirklichung dieses Programmes späteren Zeiten vorbehalten sein: bereits der erste Schritt ist von einer Großartigkeit, daß das Einschlagen dieses Weges schon durch ihn gerechtfertigt erscheint.

Es sollte hier versucht werden, die allgemeine Stellung der Relativitätstheorie im Rahmen der theoretischen Physik zu kennzeichnen. Und zwar von einem „immanenten Standpunkt“ aus, d. h. von einer An-

schauungsweise aus, die jener geistigen Struktur entspricht, aus der die Theorie selbst hervorgegangen ist. Die positivistische Beurteilung muß natürlich anders ausfallen. Dort wird alles, was über das bloße „Beschreiben“ des unmittelbar physikalisch Gegebenen hinausgeht, also alles Deuten, Erkennen der Natur, Verstehen der Naturgesetze, Suchen nach der letzten Synthese, als reine Mystik aus der exakten Wissenschaft ins Reich der Religion verbannt. Wohl ist es gestattet, zur Erleichterung der Beschreibung, oder um dieselbe vollkommener zu gestalten, „Fiktionen“ einzuführen und auch das RIEMANNsche Linienelement darf eine solche „Fiktion“ sein. Aber zwischen Hypothese und Hypothese gibt es keine andere Entscheidung, als die Prüfung an der Erfahrung. Weder die innere Geschlossenheit, noch die logische Befriedigung, die eine Theorie bietet, kann als Kriterium ihrer Brauchbarkeit gelten. Es kommt lediglich darauf an, was für Konsequenzen aus ihr für die Beobachtung zu gewinnen sind und wie sich diese Konsequenzen an der Erfahrung verifizieren. Die Relativitätstheorie spielt dabei durchaus keine andere Rolle, als irgendeine andere Theorie auch.

Nun war die Relativitätstheorie in ihrer ursprünglichen Formulierung als „spezielle Relativitätstheorie“ für eine positivistische Auslegung besonders geeignet. Man kann ihre Darstellungsart etwa folgendermaßen charakterisieren: „Die Erfahrung zeigt, daß es keine absolute Bewegung gibt. Um dieser Tatsache gerecht zu werden, stellen wir das *Postulat* von der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit auf, das zu einer neuen *Definition* der Gleichzeitigkeit führt. Damit werden alle Schwierigkeiten mit einem Schlage gelöst und für die Beschreibung eine Form gefunden, die allen Erfahrungstatsachen in einfachster Weise gerecht wird.“ Diese halb axiomatische, halb definitionsmäßige Lösung des Problems entsprach ganz dem positivistischen Programm. Das, was *hinter* diesem Postulat steckt, was dieses Postulat eigentlich *bedeutet*, nämlich die innere Einheit von Raum und Zeit, wurde erst in der Folgezeit durch die Arbeiten MINKOWSKIs aufgedeckt. Und das war der Anstoß zu einer neuen Epoche der Forschung, die den beschreibend-axiomatischen Standpunkt verließ und zugunsten eines logisch-konstruktiven *Verstehens* eine offensichtlich „metaphysische Wandlung“ durchmachte. Es kam der Invarianzgedanke, das Aufrollen des geometrischen Problems, der Versuch mit der RIEMANNschen Geometrie — das Aufstellen der Gravitationstheorie. Der rein positivistische Rahmen war damit offenbar weit durchbrochen. Nicht etwa, als ob der Positivismus nicht auch der neuen Situation gewachsen wäre. Denn diese Weltanschauung ist in sich widerspruchsfrei, und, wie alles Nüchterne, unerschütterlich. Sie braucht sich vor Überraschungen nicht zu fürchten und kann jede wissenschaftliche Erscheinung in entsprechender Umdeutung in ihr System aufnehmen. Aber alsbald kommt der Punkt, wo das Primäre verloren geht, die Umdeutung allzu gekünstelt und darum un-

befriedigend wird. Das Große an der Relativitätstheorie ist offenbar nicht das, daß sie für die Gravitationserscheinungen eine neue Art der Beschreibung gefunden hat. Die wirklich zur Beobachtung gelangenden Gravitationserscheinungen sind doch von viel einfacherer Art, als daß sie einen so komplizierten Apparat, wie die EINSTEINSCHEN Gleichungen, rechtfertigen würden: das Ersetzen des NEWTONSCHEN Potentials durch ein System von 10 Funktionen, das Einführen des ganzen Invariantenkalküls. Der Wert dieser Theorie liegt doch offenbar in den neuen Einblicken, die sie vermittelt, nicht in jenen Korrekptionsgrößen, die sie zu den NEWTONSCHEN Gleichungen hinzufügt.

In den letzten Jahren ist gleichzeitig mit dem Aufkommen und Erstarken der Quantenmechanik eine rigorosere und darum intolerantere Form des Positivismus propagiert worden, die für die tiefere Problematik der Relativitätstheorie kein Verständnis entgegenbringt, diese sogar in ihrer Möglichkeit leugnet. Wenn der „Beschreibungsstandpunkt“ konsequent durchgeführt werden soll, so ist es in der Tat müßig und zwecklos, in die Theorie Elemente aufzunehmen, die der Beobachtung prinzipiell unzugänglich sind. Solche Elemente bilden nicht nur überflüssigen Ballast, sie widersprechen offenbar dem Prinzip, daß die Physik nichts anderes zu tun hat, als alles, was zur Beobachtung gelangt oder gelangen kann, zu beschreiben. Dann ist es aber sinnlos, das Problem des Elektrons oder Protons dadurch lösen zu wollen, daß man sie als Lösungen irgendwelcher Feldgleichungen auffinden will und ihnen dadurch Felder eventuell hochkomplizierter Struktur zuschreibt, die in ihren Einzelheiten doch niemals zum Objekt einer Beobachtung werden können. Denn die Vorstellung von Probekörpern beliebiger Kleinheit, die das Feld ausmessen sollen ohne es zu stören, ist unstatthaft, da es kleinere Probekörper, als das Elektron selbst, nicht gibt. Ja, die ganze Differentialgeometrie ist dann eine unerlaubte Fiktion, denn das ds^2 kann als solches nie zur unmittelbaren Beobachtung gelangen.

Der „Metaphysiker“ wirft dem Positivisten vor, daß er mit der Überschätzung des Beobachtbaren ein allzu menschliches Element in die Erforschung der Natur hineinbringt. Denn die Beobachtung, das Experiment, ist nicht Selbstzweck, sondern nur Mittel zum Zweck, und die Natur, die sich herzlich wenig darum kümmert, was der Mensch tut oder läßt, wird in ihrem Sein nicht dadurch beeinträchtigt, daß die Erfahrung ihre nicht zu übersteigenden Grenzen hat, selbst wenn diese prinzipieller Natur sind.

Der Positivist andererseits glaubt gerade von seinem Aspekt aus den sachlichen Standpunkt zu vertreten und wirft dem Metaphysiker eine anthropomorphisierende Tendenz vor, die darin besteht, daß er seine Vernunft als Naturvernunft gelten lassen will, daß er eine universalistische Absicht in die Welt hineinprojiziert, die gar nicht zu bestehen braucht, und so seine Sehnsucht in vielleicht unberechtigter Weise objektiviert.

Wir haben diese Zusammenhänge vielleicht etwas breiter auseinander-gesetzt, als es vom physikalischen Standpunkt aus im allgemeinen üblich ist, nicht um Philosophie zu treiben, sondern lediglich aus dem Grunde, weil die Beurteilung der Relativitätstheorie, das Verstehen ihrer Absichten und Ziele, stark von der allgemeinen weltanschaulichen Einstellung abhängig ist. Mehr als eine objektive Gegenüberstellung der verschiedenen sich vielfach bekämpfenden Anschauungen ist nicht möglich. Denn es handelt sich dabei um Sphären, die das rein Rationale überschreiten, so daß mit Beweisen nichts auszurichten ist. Der Forscher weiß das und versucht nicht, seine Überzeugung dem anders Gesinnten aufzuzwingen. Er wird aber aus demselben Grunde auch eine offensichtlich ephemere bedingte Dialektik nicht so übermäßig ernst einschätzen, wie der halb wissenschaftlich, halb schöngeistig-philosophisch orientierte Laie, der jede von der Wissenschaft kommende „philosophische Anregung“ mit Freude aufgreift und auf seine Art verarbeitet. Denn er weiß zu genau, daß ein kräftiger Gegenstoß aus dem „anderen Lager“, wenn dieser mit einem neuen, die Forschung befruchtenden Gesichtspunkt verbunden ist, sogleich zum Aufgeben der bislang verfolgten Anschauung führt. Infolge dieser Nicht-Überschätzung ist er auch dessen enthoben, in die laienhafte Klage von der ständigen Wandelbarkeit der wissenschaftlichen Wahrheiten einzustimmen.

2. Gravitation und Elektrizität; das Problem der Materie. Die Relativitätstheorie liefert über das Wesen des physikalischen „Feldes“ eine neue Auffassung. Die spezielle Relativitätstheorie hat gezeigt, daß es einen „Äther“ im Sinne eines die ganze Welt erfüllenden materiellen Mediums nicht gibt. Durch dieses Medium würde ein Koordinatensystem ausgezeichnet werden, gegen das eine absolute Bewegung möglich wäre, was der Erfahrung widerspricht. Wenn die optischen und elektromagnetischen Erscheinungen sich von Punkt zu Punkt ausbreiten und durch ausgesprochene Nahwirkungsgesetze beherrscht werden, so darf man sich diese Wirkungen nicht in materieller Weise als Wirkungen einer Substanz vorstellen. Das, was wir als „Feld“ bezeichnen, ist der vollständig leere Raum, der trotzdem Träger von physikalischen Eigenschaften ist.

Dieses eigentümliche Verhalten des leeren Raumes bekommt durch die RIEMANNSche Geometrie eine neue Beleuchtung. Auch der leere Raum hat ja eine Struktur, nämlich seine *geometrische* Struktur. Er ist also der Träger von geometrischen Eigenschaften. In der euklidischen Geometrie kommt diese Tatsache gar nicht so zum Bewußtsein, da alle Punkte infolge der Homogenität des Raumes Träger derselben Eigenschaften sind und diese Eigenschaften durch die Axiome der Geometrie schon a priori festgelegt sind. Anders in der RIEMANNSchen Geometrie. Die Festlegung der geometrischen Gesetze geschieht hier durch partielle Differentialgleichungen, also Gleichungen ganz derselben Beschaffen-

heit, wie wir sie als Feldgesetze der Physik kennen und als „Nahwirkungsgesetze“ zu bezeichnen pflegen. Der leere Raum, der „Äther“ der Physik, hat also auch seine Beschaffenheit, nämlich seine geometrische Beschaffenheit, die durch Feldgesetze beherrscht wird. Den mit Eigenschaften versehenen leeren Raum, den „Äther“, wie wir ihn nennen, in dem sich physikalische Wirkungen ausbreiten, obwohl das eigentliche Agens, die Materie, fehlt, hätten wir also dann aufzufassen als eine Mannigfaltigkeit, deren geometrische Struktur durch die Feldgesetze geformt wird, welche somit gar nicht physikalische, sondern *geometrische* Eigenschaften ausdrücken. Dieser Gedanke, der in so einleuchtender Weise das widerspruchsvolle Problem des Äthers mit einem Schlage löst, bzw. aufhebt, ist offenbar von suggestiver Schönheit.

Wenn diese Auffassung durchgeführt werden soll, so müßte es gelingen, die Feldgesetze des elektromagnetischen Raumes, also die MAXWELLSchen Gleichungen, in ein geometrisches Gewand zu kleiden. Denn der Äther ist ja vor allen Dingen der Träger der elektromagnetischen Erscheinungen. Die Geometrisierung der Feldgesetze, die für die Gravitation schon gelungen ist, müßte nun auch auf das elektromagnetische Feld ausgebreitet werden. Nun ist ja die elektrische, wie auch die magnetische Feldstärke durch einen Vektor darstellbar, hat also schon einen geometrischen Charakter. Man würde vermuten, daß ihre geometrische Interpretation nicht allzu schwer fallen dürfte. In Wirklichkeit stößt die Durchführung auf große Schwierigkeiten. Die elektrische und magnetische Feldstärke erscheint in der vierdimensionalen Darstellung zu einem einzigen Gebilde, zu einem „antisymmetrischen Tensor“ vereinigt. Nun ist in der RIEMANNschen Geometrie, die auf symmetrische Größen aufgebaut ist, nichts da, was man irgendwie einem antisymmetrischen Tensor koordinieren könnte. Und wenn man nicht die Feldstärke als das Primäre ansehen will, sondern das Vektorpotential, aus dem man sie ableiten kann, so wird die Situation auch nicht günstiger, denn auch für das Vektorpotential fehlt eine vernünftige Interpretation. Jedenfalls ist in den Gleichungen $R_{,k} = 0$, die wir als Feldgleichungen der Gravitation kennengelernt haben, keinerlei Andeutung da für irgend etwas „Elektrisches“, diese Gleichungen liefern das Gravitationsfeld elektrisch neutraler Massen und die Planetenbewegung in so einem Feld.

Eine gewisse äußerliche Verbindung zwischen Gravitation und Elektrizität könnte man herstellen. Die elektrische Energie muß, wie jede Form der Energie, nach einer allgemeinen Beziehung zwischen Energie und Masse auch eine träge Masse besitzen, die ihrerseits wieder — entsprechend der Äquivalenz zwischen träger und schwerer Masse — gravitierend, also die Metrik beeinflussend wirken muß. Man kann diesen Gedanken weiter ausbilden und feldtheoretisch auswerten. Man kommt dann dazu, den von MAXWELL aufgestellten elektromagnetischen Spannungstensor, vierdimensional erweitert durch Impuls und Energie, mit

dem RIEMANNschen Krümmungstensor in Verbindung zu bringen. Denn ebenso, wie der MAXWELLSche Tensor S_{ik} ein symmetrischer Tensor zweiter Ordnung ist, der dem Erhaltungssatz von Impuls und Energie genügt — was sich mathematisch in der sogenannten „Divergenzgleichung“ $div S_{ik} = 0$ ausdrückt — kann man auch aus dem „EINSTEINschen Krümmungstensor“ R_{ik} einen solchen Tensor aufbauen, es ist dies der sogenannte „Materietensor“:

$$T_{ik} = R_{ik} - \frac{1}{2} R g_{ik}. \quad (R = R^a_a). \quad (1)$$

Während nun die Gravitationsgleichungen dadurch entstanden sind, daß man diesen Tensor $= 0$ setzt, soll das elektromagnetische Feld dadurch berücksichtigt werden, daß man ihn proportional zum MAXWELLSchen Tensor setzt. Diese Verknüpfung zwischen Gravitation und elektromagnetischem Feld liefert wohl die verlangten (praktisch minimalen) Gravitationseffekte des elektromagnetischen Feldes, ist aber im übrigen unbefriedigend. Man versteht nicht die innere Struktur des MAXWELLSchen Tensors, man versteht auch nicht die Beziehung, die er zur RIEMANNschen Geometrie haben soll. Die Verbindung zwischen den beiden Erscheinungsgruppen ist eine *bloß formale*, eine wirkliche Vereinigung wird auf diesem Wege nicht erreicht.

Es kommt noch ein anderes Moment hinzu. Die MAXWELLSchen Gleichungen geben Aufschluß über alle makroskopischen Erscheinungen der Elektrizität. Sie versagen aber gegenüber den mikrokosmischen Erscheinungen. Das Problem des Elektrons wird durch sie nicht gelöst, ja, wir wissen, daß sie auch nicht die geringsten Andeutungen enthalten zur Lösung dieses Problems. Einem Ansatz also, der auf die MAXWELLSchen Gleichungen aufgebaut ist, kann nur eine makroskopisch-phänomenologische Bedeutung zugeschrieben werden, keine Erkenntnis, die wirklich in die Tiefe führt. In der Tat fördert die eben angegebene Verknüpfung der Elektrizität mit der Metrik keine neuen Fingerzeige für das Verstehen des Elektrons zutage.

Wir berühren hier ein Problem, das auch für die Relativitätstheorie von grundlegender Bedeutung ist. Man pflegt es als „Problem der Materie“ zu bezeichnen. Feld und Materie. Wir haben für das Feld einen neuen Gesichtspunkt erlangt: es ist der Raum mit seinen geometrischen Eigenschaften, die in Form von Feldgesetzen auftreten. Was aber ist die Materie? Besteht wirklich der Dualismus zwischen Feld und Materie? Wenn ja: worin haben wir das Wesen der Materie als Gegenpart des Feldes zu erblicken? Wenn nein: wie haben wir unsere tiefbegründeten Anschauungen von der Materie als Ursprung, von dem Feld als Übermittler der physikalischen Wirkungen zu revidieren?

3. Materie als Singularität. Feldgleichungen und Bewegungsgesetz. Betrachten wir das Problem vom mathematischen Aspekt aus. Die Urgesetze der Natur sind Differentialgleichungen, das wirkliche Geschehen

stellt Lösungen dieser Gleichungen bei bestimmten Anfangsbedingungen oder Randbedingungen dar. Die Natur liefert also unmittelbar das, was unter gegebenen Bedingungen zu finden für den Mathematiker eine besondere, praktisch meistens sehr schwer lösbare Aufgabe ist: die „Integration“ der Gleichungen. Wie sehen diese Integrale aus?

Wir wählen ein ganz einfaches, aber in seinem Verhalten typisches Beispiel: die „Potentialgleichung“ $\Delta\varphi = 0$. Eine Lösung dieser Gleichung ist $\frac{1}{r}$. Diese Lösung hat an der Stelle $r = 0$ etwas Besonderes: sie wird unendlich. Man nennt eine solche Stelle einen „singulären Punkt“, eine „Singularität“ der Gleichung, weil hier ein besonderes Verhalten der Funktion vorliegt: das Prinzip der Stetigkeit — bzw. hier auch der Endlichkeit —, das sonst überall erfüllt ist, wird hier durchbrochen. Diese Stellen haben mathematisch ein besonderes Interesse. Man kann nämlich das ganze Verhalten der Funktion aus ihrem Verhalten in der unmittelbaren Umgebung der Singularität ablesen, man kann eine Funktion durch ihre Singularitäten charakterisieren. Die Singularitäten sind gewissermaßen die Erzeugenden, die „Quellen“ der Funktion. Betrachten wir andererseits die Bedeutung der Stelle $r = 0$ physikalisch. Dieser Punkt ist gerade der Sitz der Ladung, also der Substanz, die das Potential erzeugt. So findet sich für den Dualismus von Feld und Materie ganz ungezwungen ein mathematisches Bild: der Dualismus von regulären und singulären Stellen einer Funktion. Die Rolle der Materie als Ursache der Wirkungen spiegelt sich mathematisch wieder in der Rolle der singulären Stellen als Quellen der durch die Feldgleichungen bestimmten Funktionen. Und wenn die singulären Stellen nur als Ausnahmen zu betrachten sind gegenüber der überwiegenden Mächtigkeit der regulären Stellen, so findet sich auch zu dieser Eigentümlichkeit sehr schön das Gegenstück in der atomistischen Struktur der Materie, die ja tatsächlich nicht kontinuierlich verteilt ist, sondern so, daß der überwiegende Teil des Raumes als leer anzusprechen ist.

Diese Lösung des Problems, die Materie als Singularität des Feldes aufzufassen, würde also viele befriedigende Momente für sich haben und ist a priori mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit zu diskutieren. Die nähere Betrachtung zeigt jedoch die großen Schwierigkeiten dieser Auffassung. Die Gesamtenergie des Feldes würde über alle Maßen wachsen und damit ihren physikalischen Sinn einbüßen. Die elektrostatische Energie einer punktförmigen Ladung z. B. ist unendlich groß. Die Hauptschwierigkeit besteht aber in einem anderen Punkt. Die Lösung der Feldgleichungen erhält bei Zulassung von Singularitäten eine zu große *Unbestimmtheit*, die mit den wirklichen Bedingungen nicht verträglich ist. In unserem Beispiel des Potentials kann man z. B. die Lösung $\frac{1}{r}$ beliebig oft differenzieren und erhält auf diese Weise neue Lösungen, die ebenfalls alle bei $r = 0$ eine Singularität haben. Die allge-

meine Lösung baut sich auf als eine unendliche Reihe aus diesen partikulären Lösungen, mit unbestimmten Koeffizienten. Man sieht kein natürliches Prinzip, wie man den Charakter der Singularität einschränken sollte, um dieser Vieldeutigkeit zu entgehen. In Wirklichkeit wird aber das Elektron schon durch ganz wenige Parameter wie Ladung und Masse bestimmt, die außerdem noch für alle Elektronen dieselben Werte haben. Diese offenbar grundlegenden Eigenschaften kann man nicht verstehen, wenn man Singularitäten zuläßt.

Eine gewisse Einschränkung für die Singularität kann immerhin auf Grund der Feldgleichungen zustande kommen und das ist sehr bemerkenswert. Es ist dies der Fall, wenn das Gleichungssystem „Identitäten“, d. h. innere Abhängigkeiten, aufweist. So ist z. B. die Erhaltung der Ladung in der MAXWELLSchen Theorie eine Folge der Feldgleichungen. (Man könnte diese Tatsache ausnützen, um die Gleichheit aller Elektronen zu erklären, indem man sagt: Wenn sie einmal alle gleiche Ladung hatten, bleiben sie auch für immer gleich. Eine solche Zurückschiebung einer offenbar tief begründeten Gesetzmäßigkeit in die Anfangsbedingungen ist aber mehr Ausflucht als wirkliche Erklärung.) In der allgemeinen Relativitätstheorie bestehen ebenfalls solche Erhaltungssätze. Sie entstammen dem Umstande, daß die Divergenz des Materietensors identisch verschwindet:

$$\operatorname{div} T_{ik} = 0. \quad (2)$$

Physikalisch bedeutet diese Gleichung die Erhaltung von Impuls und Energie und hat zur Folge, daß man die Bahn einer Singularität — also die Bewegung eines materiellen Teilchens — nicht beliebig vorschreiben darf. EINSTEIN und GROMMER (13) konnten zeigen, daß ein statisches Gravitationsfeld von mehreren Massenpunkten, d. h. ein Feld gegeneinander ruhender Massen, mit den Feldgleichungen nicht verträglich ist. Die Bewegung des Massenpunktes im Gravitationsfeld ist bereits eine Folge der Feldgleichungen. Verfasser (24) hatte mit einer anderen Methode gezeigt, daß außer den gewöhnlichen Erhaltungssätzen von Gesamtimpuls und Gesamtenergie noch sechs weitere Erhaltungssätze gelten, die ihren Ursprung darin haben, daß der Materietensor ein *symmetrischer* Tensor ist. Sie drücken die Erhaltung des Drehimpulses aus. Die Kombination aller dieser Erhaltungssätze führt zum Trägheitsgesetz für den Schwerpunkt: der Schwerpunkt des materiellen Teilchens bewegt sich (vierdimensional betrachtet) auf gerader Bahn, — im RIEMANNschen Raum also auf einer geodätischen Linie.

Die Einheitlichkeit der EINSTEINSchen Gravitationstheorie wird dadurch noch erhöht. Das Prinzip der geodätischen Linie für die Bewegung im Gravitationsfeld, das die Rolle der NEWTONschen Bewegungsgleichungen übernahm, ist gar kein selbständiges Prinzip, sondern bereits notwendige Folge der Feldgleichungen, also selber ein Ausfluß der metri-

schen Struktur des Feldes. Neben den Feldgleichungen bleibt für die Dynamik kein Platz mehr, die Bewegung wird durch die Feldgleichungen bereits zwangsmäßig festgesetzt. Diese Synthese ist neu in der Relativitätstheorie, die klassischen Feldtheorien enthalten nichts derartiges. So wird z. B. die Bewegung des Elektrons durch die MAXWELLSchen Gleichungen noch keineswegs eingeschränkt, die LORENTZsche Kraft muß als besonderes selbständiges Prinzip zu den Feldgleichungen hinzugefügt werden.

Auch diese einschränkenden Bedingungen auf Grund der Erhaltungssätze können aber die Singularitätsauffassung nicht genügend stützen, da die Unbestimmtheit der Singularitäten immer noch zu groß bleibt. Insbesondere bleibt die *Gleichheit* der Teilchen ein unlösbares Problem.

Um den Schwierigkeiten zu entgehen, die mit dem Unendlichwerden der Feldfunktionen verbunden ist, kann man die Funktion vorher, bevor sie unendlich wird, abbiegen und die unendliche Spitze auf diese Weise „abrunden“. Dann ist aber die Feldgleichung $\Delta\varphi = 0$ in der Umgebung der Singularität (in unserem Beispiel $r = 0$) nicht mehr erfüllt. Sie wird ersetzt durch die sogenannte „POISSONSche Gleichung“: $\Delta\varphi = -4\pi\rho$, wo ρ die Massendichte bedeutet. Man „verschmiert“ also gewissermaßen die Singularität auf einen kleinen endlichen Bereich. Mathematisch heißt das soviel, daß man von der homogenen Gleichung mit Singularitäten übergeht zur inhomogenen Gleichung ohne Singularitäten, d. h. unter Voraussetzung der durchgängigen Regularität der Funktion.

Für das Verständnis ist damit nicht viel gewonnen. Durch die „rechte Seite“ der Gleichung tauchen neue Größen auf, die „materiellen Größen“, deren Beziehung zu den Feldgrößen wir nicht recht verstehen können. Den Dualismus Feld-Materie wiederzugeben durch die Dualität reguläre-singuläre Stellen der Funktion ist suggestiver. Die Unbestimmtheit der Singularität erscheint jetzt wieder in der Unbestimmtheit der Dichteverteilung ρ . Hätten wir für dieselbe plausible Einschränkungen, so könnten diese in sinngemäßer Umdeutung auch auf die Singularitäten übertragen werden. Es ist darum praktisch gleichwertig, ob wir mit der homogenen Gleichung arbeiten unter Zulassung von Singularitäten, oder mit der inhomogenen ohne Singularitäten. Methodisch ist das „Abrundungsverfahren“, also das Arbeiten mit der inhomogenen Gleichung bei endlich bleibender Funktion, für die Anwendung vielfach bequemer, als die unmittelbare Betrachtung der homogenen Gleichung. Man vermeidet nämlich auf diesem Wege die starken Felder, deren mathematische Behandlung oft recht schwierig ist.

4. Die Materie als Eigenlösung. An einer singulären Stelle wird die Funktion im allgemeinen unendlich. Auf alle Fälle verliert die übliche Stetigkeit und Differenzierbarkeit der Funktion an einer solchen Stelle ihren Sinn. Also verlieren auch die Feldgleichungen ihre Bedeutung. Man

kann eine singuläre Stelle auch als eine Stelle charakterisieren, an der die Feldgleichungen versagen oder unbrauchbar werden. Während also im allgemeinen an jeder Stelle der Raum-Zeit-Mannigfaltigkeit Gesetzmäßigkeiten vorgeschrieben sind, gibt es Stellen, an denen das Gesetz aufgehoben ist, wo also über die durch die Feldgesetze bestimmte Funktion nichts ausgesagt wird. Wir haben gesehen, daß man praktisch eine Singularität auf einen beliebig kleinen endlichen Bereich „verschmieren“ kann. In diesem ganzen Bereich wird dann das Feldgesetz aufgehoben. Daher kommt die weitgehende Unbestimmtheit, die in der Lösung der Feldgleichungen übrig bleibt, wenn wir Singularitäten zulassen. Und diese Unbestimmtheit entspricht offenbar nicht dem gesetzmäßigen Charakter der Natur, die Ausnahmen vom Gesetz nicht kennt¹. Wenn die Feldgleichungen an gewissen Stellen versagen, so liegt das sicherlich an den Feldgleichungen und nicht an der Wirklichkeit. Wir werden also zur Frage gedrängt: *müssen* denn die singulären Stellen da sein bei der Lösung der Feldgleichungen? Kann man deren Geltung nicht durchgängig *überall* voraussetzen? Wenn das der Fall wäre, so hätten die Singularitäten offenbar keine Daseinsberechtigung.

In unserem Beispiel $\Delta\varphi = 0$, das wir gewählt haben, ist nun die Situation die, daß man in der Tat ohne Singularitäten nicht auskommt. Setzt man die Befriedigung der Gleichung überall voraus, nimmt also die durchgängige Regularität der Funktion an, so bleibt nur die triviale Lösung $\varphi = 0$ übrig, falls man das Verschwinden der Funktion im Unendlichen als natürliche Randbedingung hinzufügt. Auch die MAXWELLSchen Gleichungen haben keine von 0 verschiedene reguläre Lösungen. Und auch die EINSTEINSchen Gravitationsgleichungen $R_{ik} = 0$ haben eine Singularität, wenn man das Gravitationsfeld einer ruhenden Masse berechnet.

Alle diese Feldgleichungen kommen also ohne Singularität nicht aus, die Singularität ist die Quelle des Feldes, fehlt die Singularität, so fehlt auch das Feld. Das ist jedoch keine notwendige und universelle Eigenschaft der Feldgleichungen überhaupt. Unter günstigen Umständen kann eine Differentialgleichung — oder auch ein System von solchen — überall reguläre Lösungen besitzen, die nicht trivial sind. Man spricht dann von „Eigenlösungen“. Sie spielen in der Wellenmechanik eine fundamentale Rolle. Solche Lösungen enthalten nicht mehr jene unbestimmten Integrationskonstanten, die auftreten, wenn wir Singularitäten zulassen. Die Lösungen sind vielmehr weitgehend eindeutig. Bei linearen Gleichungen bleibt ein konstanter Faktor frei, der besonders „normiert“ werden muß. Die Gleichungen der Relativitätstheorie sind aber nicht linear, auch diese Freiheit fällt also weg. Wir verstehen dann, weshalb

¹ Die Unbestimmtheit, die in der Quantenmechanik postuliert wird, ist anderer Art, und hat mit der vorliegenden Frage nichts zu tun.

das Elektron von so wenig Parametern abhängt und weshalb auch diese Parameter bestimmte Werte haben müssen, — mit anderen Worten, weshalb alle Elektronen gleich sind. Außer der Lösung, die dem Elektron entspräche, müßte noch eine weitere Variante da sein, die das Proton zu repräsentieren hätte.

Die Materie ist also keine Singularität des Feldes mehr, sondern eine *Eigenlösung* der Feldgleichungen. Die Feldgrößen wachsen nicht mehr ins Unendliche, sondern nur bis zu hohen, aber endlichen Grenzen: innerhalb kleiner, aber endlicher Bereiche herrscht eine hohe Energiedichte, eine starke Krümmung des Raumes. Infolge dieser starken Zusammenballungen konzentriert sich der Schwerpunkt des Geschehens auf diese kleinen Gebiete, die uns als letzte Bausteine der Materie, als Elektronen und Protonen entgegentreten. Das weit ausgedehnte dünn besetzte Feld zwischen ihnen hat im wesentlichen die Aufgabe, die Wirkungen zu übermitteln, die Verbindung zwischen den verschiedenen materiellen Elementen herzustellen. Ein prinzipieller Unterschied jedoch besteht nicht, der Dualismus ist nicht scharf und erwächst erst a posteriori. Denn überall im ganzen Weltraum herrschen einheitlich dieselben fundamentalen Weltgesetze: die Feldgleichungen.

Das Problem der Elektrizität und das Problem der Materie sind nicht voneinander zu trennen. Die letzten Einheiten der Materie: Elektronen und Protonen, sind wesentlich elektrischer Natur. Die Elektrizität ist es, die die Existenz der Materie ermöglicht. Wenn die Gleichungen $R_{ik} = 0$ gegenüber der Elektrizität versagen, so hängt das sicherlich damit zusammen, daß sie auch dem Problem der Materie nicht gewachsen sind, indem sie keine brauchbaren singularitätenfreie Lösungen zulassen. Eine zukünftige Feldtheorie wird die Lösung beider Probleme auf gemeinsamer Basis zu bringen haben. Die Wellenmechanik hingegen löst nicht das Problem der Elementarteilchen, sondern gibt räumliche oder zeitliche Mittelwerte. Sie verhält sich zur Feldtheorie, wie die MAXWELLSche Theorie sich zur Elektronentheorie verhält. So, wie die zukünftige Feldtheorie die „wahre“ Elektronentheorie wäre, so wäre die Wellenmechanik die „wahre“ MAXWELLSche Theorie¹.

Das Programm, um das der Kampf geht, kann also folgendermaßen zusammengefaßt werden. Allgemein kovariante Feldgleichungen, die der Raum-Zeit-Mannigfaltigkeit eine bestimmte geometrische Struktur aufprägen. Eigenlösungen dieser Gleichungen, die einerseits das Elektron, andererseits das Proton repräsentieren. EINSTEIN glaubt, mit seiner

¹ Von den meisten Vertretern der Quantenmechanik wird diese Deutung abgelehnt, aus Gründen, die schon oben skizziert wurden. Der Gegenstand des vorliegenden Artikels läßt es aber rechtfertigen, die Darstellung so zu wählen, wie sie der Einstellung eines Menschen entspricht, der die große Wandlung, die durch die Relativitätstheorie kam, nicht als Formalismus, sondern als inneres Erlebnis mitgemacht hat.

neuen Feldtheorie den ersten entscheidenden Vorstoß in Richtung dieses Programms getan zu haben. Wir werden im folgenden Abschnitt die Grundgedanken dieses neuen Lösungsversuchs auseinandersetzen.

5. Die Frage der universellen Konstanten. Bevor wir dieses in Angriff nehmen, sei noch einer eigentümlichen Schwierigkeit gedacht. In der kugelsymmetrischen Grundlösung der Gleichungen $R_{ik} = 0$, im sogenannten „SCHWARZSCHILDschen Linienelement“, tritt eine Integrationskonstante α auf, der „Gravitationsradius“, dem wir im Fall des Elektrons den Wert $1,67 \cdot 10^{-54}$ cm zuschreiben müssen. Der „elektrische Radius“ des Elektrons¹ ist von der Größe $1,40 \cdot 10^{-13}$ cm. Solange wir Singularitäten zulassen, treten in unserer Lösung Integrationskonstanten auf, denen wir beliebige Werte zulegen können. Schließen wir aber Singularitäten aus, suchen also Eigenlösungen im Sinne unserer letzten Ausführungen, so ändert sich die Situation wesentlich. Nach allen Erfahrungen, die wir über Differentialgleichungen haben, können wir nicht erwarten, daß eine mikrokosmische Länge in einer so gearteten Lösung hervortreten soll, wenn nicht schon in die Gleichung etwas derartiges hineingesteckt ist. Es taucht also die Frage auf, ob in die fundamentalen Feldgleichungen bereits die universellen Konstanten der Natur eingehen dürfen. Da diese universellen Konstanten dimensionierte Größen sind, würde das heißen, daß man heterogene Qualitäten miteinander in Beziehung bringt, was keine sinnvolle Verknüpfung sein könnte. Nun hat ja gerade die Relativitätstheorie die Zahl der fundamentalen Einheiten heruntergesetzt, durch Auffinden von inneren Zusammenhängen zwischen ihnen. So wird z. B. durch Vereinigung von Raum und Zeit die Selbständigkeit der Zeiteinheit aufgehoben und auf die Längeneinheit zurückgeführt, auf Grund der natürlichen Einheit: Lichtgeschwindigkeit = 1, also 1 sec. = $3 \cdot 10^{10}$ cm. Weiterhin wird durch den Zusammenhang, den die allgemeine Relativitätstheorie zwischen Massendichte und Raumkrümmung entdeckt hat, auch die Masse auf die Längeneinheit zurückgeführt, auf Grund der Beziehung $1 g = 1,86 \cdot 10^{-27}$ cm. Zwei universelle Konstanten werden so eliminiert, indem ihre wahre Bedeutung erkannt wird. Es bleibt nur die Längeneinheit. Da aber die universellen Konstanten in Überschuß da sind, bekommt man nicht nur eine natürliche Einheit für die Längenmessung — etwa durch den elektrischen Radius des Elektrons —, es tauchen außerdem bloße Zahlen auf, welche die verschiedenen universellen Konstanten miteinander verbinden. Sollte nun etwa der elektrische Radius des Elektrons in die fundamentalen Weltgesetze eingehen? Man kann fordern, daß die Gesetze der Geometrie unabhängig sein müssen von der Wahl irgendeines Maßstabes,

¹ Dieser nach der MAXWELLSchen Theorie aus Ladung und Masse berechnete „Radius“ ist natürlich nicht wörtlich zu nehmen. Er stellt aber eine Länge dar, die für das elektrische Verhalten des Elektrons fundamental ist.

wegen der völligen Willkürlichkeit der gewählten Einheit („Eichinvarianz“). Dann darf eine bestimmte Länge als dimensionierte Größe in den Fundamentalgleichungen nicht erscheinen. Es wäre aber denkbar, daß z. B. der Weltkrümmungsradius in der *Lösung* der Gleichungen als Integrationskonstante auftritt, ohne in die Gleichungen selbst einzugehen. Es müßte jedoch dann das Verhältnis des elektrischen Radius zum Weltkrümmungsradius als *bloße Zahl* in die Grundgleichungen eingehen. Dadurch wäre das Verknüpfen heterogener Größen vermieden, aber man hätte etwas anderes, ebenfalls sehr Unbefriedigendes in Kauf zu nehmen: das unmotiviert Auftreten ungeheuer großer Zahlenfaktoren. Man hat wohl versucht, selbst diese großen Zahlen spekulativ zu deuten. So hat FÜRTH (19) für das Verhältnis des elektrischen Radius zum Gravitationsradius eine reine Zahlenbeziehung aufgestellt. Aber diese Spekulationen sind mit vielen ad-hoc-Elementen verbunden und noch wenig befriedigend. Sollte es aber tatsächlich möglich sein, solche Zahlen arithmetisch zu deuten, so würden sie a posteriori bedingt sein und dürften erst recht nicht in die Feldgleichungen selbst eingehen. Wir stehen hier auf alle Fälle vor einem Rätsel, über dessen Aufhellung vorerst noch nichts zu sagen ist.

II. Erweiterungen der RIEMANNschen Geometrie; der Fernparallelismus.

6. Verallgemeinerungen der RIEMANNschen Geometrie. Die Verschiebungsgrößen Γ_{ik}^a . — Die Tatsache, daß die Gleichungen $R_{ik} = 0$ gegenüber den elektrischen Erscheinungen versagen, haben schon früh zu Versuchen geführt, ein Prinzip zu finden, das in natürlicher Weise das Vektorpotential oder die MAXWELLSchen Gleichungen als Repräsentation des elektromagnetischen Feldes zu deuten gestattete. Diese älteren Versuche sollen hier kurz erwähnt werden.

KALUZA (20) hatte gefunden, daß man zu einer merkwürdigen Deutung des elektromagnetischen Feldes gelangt, wenn man über die durch Raum und Zeit bedingten vier Dimensionen hinaus noch eine fünfte Dimension einführt. Stellt man in einer fünfdimensionalen Welt die EINSTEINSchen Gravitationsgleichungen $R_{ik} = 0$ auf und benutzt als dynamisches Prinzip wieder das Prinzip der geodätischen Linie dieser Mannigfaltigkeit, so erhält man neben der Gravitation auch die Elektrizität, nämlich die Wellengleichung für das Vektorpotential und die LORENTZsche Kraft im Bewegungsgesetz. Es spielen dabei die g_{i5} -Größen ($i = 1, 2, 3, 4$) die Rolle des Vektorpotentials. Man muß jedoch eine eigentümliche Annahme machen. Das Linienelement ist wohl fünfdimensional, die g_{ik} sollen aber von der fünften Koordinate nicht abhängen („Zylinderbedingung“). Dieses unverständliche Auszeichnen der einen Koordinate, ihr gänzlich Latentbleiben für das

gesamte physikalische Geschehen, ist ein negatives Moment, das der Theorie ein unwahrscheinliches Gepräge gibt. Auch für das Problem der Materie wird kein neuer Gesichtspunkt gewonnen, da die Singularitäten, wie EINSTEIN (5) gezeigt hat, auch jetzt nicht zu vermeiden sind. Die fünfdimensionale KALUZASche Theorie ist neuerdings von KLEIN (22) und FOCK (15) für die Wellenmechanik in Verwendung gebracht worden.

Eine andere Lösung bietet das Verfolgen eines schon von WEYL betretenen Weges, der von EDDINGTON (3) ausgebaut wurde. Die konsequente Weiterführung des WEYLSchen Vorstoßes in Richtung einer Verallgemeinerung der Infinitesimalgeometrie führt dazu, die RIEMANNSche Maßbestimmung zu verlassen und die Geometrie auf eine breitere Basis zu legen. Man kann die infinitesimale Verschiebung eines Vektors definieren, ohne unmittelbar von der Maßbestimmung Gebrauch zu machen. Dazu sind die Γ_{ik}^α notwendig, die sogenannten „Verschiebungsgrößen“, ein System von Größen, die von drei Indizes abhängen. Das sind insgesamt 64 Größen (im vierdimensionalen), die sich auf 40 reduzieren, wenn man aus plausiblen Gründen die Symmetriebedingung $\Gamma_{ik}^\alpha = \Gamma_{ki}^\alpha$ hinzufügt. Wenn die g_{ik} gegeben sind, kann man aus ihnen durch Differenziation die Γ_{ik}^α berechnen. Man kann aber die 40 Γ -Größen als unabhängige Fundamentalgrößen einführen, dann existiert im allgemeinen keine Maßbestimmung, aus der sie ableitbar sind. Es existiert aber trotzdem der fundamentale RIEMANNSche Krümmungstensor $R_{i\beta k}^\alpha$, und durch „Verjüngung“ über α und β kann man wieder zum EINSTEINschen Krümmungstensor $[R_{ik}]$ gelangen. Dieser ist aber jetzt nicht mehr symmetrisch in i und k . Den antisymmetrischen Teil dieses Tensors kann man als elektromagnetische Feldstärke interpretieren und für sie das Bestehen der MAXWELLSchen Gleichungen nachweisen. Man gewinnt so einen formalen Einbau der MAXWELLSchen Gleichungen in die Gravitationstheorie.

Auch diese Lösung ist wenig befriedigend. Die Mannigfaltigkeit der 10 g_{ik} auf die 40 Γ_{ik}^α zu erweitern, nur um das Vektorpotential herauszuholen, erscheint unwahrscheinlich. Hauptsächlich aber haben wir allen Grund, anzunehmen, daß der Welt eine metrische Struktur in der Tat aufgeprägt ist. Die mit großer Stabilität ausgesandten Spektralfrequenzen machen es fast anschaulich evident, daß jenes ds^2 , jenes infinitesimale Linienelement, das den Abstand benachbarter Punkte ausmißt, in der Tat auf weite Entfernungen unverändert übertragbar ist, und gerade das ist die Grundannahme der RIEMANNSchen Geometrie.

7. Die neue Lösung EINSTEINs: der Fernparallelismus. Nach vielfachen Kämpfen und den mannigfaltigsten immer wieder verworfenen Versuchen kam EINSTEIN (6, 7) auf einen neuen Gedanken, den er seit den letzten Jahren mit großer Konsequenz vertritt und zu einer Theorie

ausgebildet hat. Er charakterisiert ihn durch das Schlagwort: „Fernparallelismus“¹.

Es ist nicht unbedingt gesagt, daß man die RIEMANNSche Metrik aufgeben muß, weil man in ihr nichts dem Elektromagnetismus Äquivalentes findet. Der Rahmen braucht darum nicht zu eng und erweiterungsbedürftig zu sein. Es könnte vielmehr sein, daß der Rahmen ausreicht, nur, daß er noch zu *leer* ist, daß er nicht verallgemeinert, sondern durch neue Elemente *bereichert* werden muß. Also Erweiterung nicht durch *Verallgemeinerung*, sondern durch *Ergänzung*.

Was für ein Element soll das aber sein? Es gibt in der Tat ein Element, um das die RIEMANNSche Geometrie ärmer ist, als die euklidische. In der euklidischen Geometrie kann man einen Vektor beliebig zu sich selbst parallel verschieben: die Endlage, in die er kommt, ist ganz unabhängig davon, wie er dahin gelangt ist. Die Parallelverschiebung ist, wie man zu sagen pflegt, „integriert“, sie ist vom Wege unabhängig. Es gibt darum parallele Richtungen im euklidischen Raum, nämlich Richtungen, die man ineinander durch Parallelverschiebung — gleichgültig auf welchem Wege — überführen kann. Im RIEMANNSchen Raum existiert nichts Entsprechendes. Es gibt keine absolute Parallelverschiebung, denn das Resultat einer Verschiebung ist abhängig vom Weg, auf dem sie ausgeführt wurde. Man kann Richtungen, die zu verschiedenen, durch eine endliche Entfernung voneinander getrennten Raumpunkten gehören, nicht miteinander vergleichen. In der euklidischen Geometrie kann man das. Hier haben wir einen Punkt, in dem die RIEMANNSche Geometrie ärmer ist als die euklidische.

Man kann die RIEMANNSche Geometrie folgendermaßen der euklidischen gegenüberstellen. In der RIEMANNSchen Geometrie kann man infinitesimale Strecken miteinander vergleichen, die zu Punkten gehören, die voneinander durch endliche Entfernung getrennt sind (in der noch allgemeineren „Verschiebungsgeometrie“ ist das jeweils nur für die Umgebung eines Punktes möglich). Es ist kurz gesagt ein „Fernvergleich von Strecken“ möglich. In der euklidischen Geometrie ist aber nicht nur ein Fernvergleich von Strecken, sondern auch ein Fernvergleich von Richtungen möglich. Das neue Element, um das EINSTEIN die RIEMANNSche Geometrie bereichern will, ist dieser *Fernvergleich von Richtungen*. Das Linienelement soll nach wie vor jenes ds^2 sein, auf das sich die Metrik aufbaut. Aber die Metrik ist nicht alles. Obwohl die Metrik nicht euklidisch ist, soll doch ein absoluter, also vom Weg unabhängiger Parallelismus existieren, wie in der euklidischen Geometrie. Wie ist das möglich? Dadurch, daß dieser Parallelismus von *nichtmetrischer* Natur ist, daß er als *selbständiges* geometrisches Element noch zur Metrik hinzukommt.

¹ Einen historischen Überblick über die Arbeiten zum Fernparallelismus, der von mathematischer Seite schon früher aufgetaucht ist, gibt CARTAN (2).

Die Geometrie hat *zwei* Wurzeln. Einerseits die Metrik, die zu den geodätischen Linien, Parallelverschiebungen von Vektoren, kurz zu allen Konstruktionen der RIEMANNschen Geometrie führt. Und andererseits den „Fernparallelismus“. Es ist zu jeder Richtung in irgendeinem Punkte eine ihr gleiche, also parallele Richtung in jedem anderen Punkte eindeutig und umkehrbar zugeordnet. Das ist der „Fernparallelismus“. Der so eingeführte Parallelismus ist ein anderer Parallelismus, als die Parallelverschiebung eines Vektors auf metrischer Grundlage. Der letztere Parallelismus ist nicht integrel, ist vom Wege abhängig, der erstere ist absolut, integrel, vom Wege unabhängig. Man kann einen Vektor infinitesimal verschieben nach der metrischen Art, wie in der RIEMANNschen Geometrie, man kann ihn aber auch verschieben nach dem Fernparallelismus. Wir wollen die beiden Arten der Verschiebung als metrische bzw. absolute Parallelverschiebung unterscheiden.

8. Die Fundamentalgrößen der neuen Geometrie. Verschwinden des RIEMANNschen Krümmungstensors. Der fundamentale Krümmungstensor $A_{\mu\nu}^{\alpha}$. Die neue Geometrie enthält offenbar mehr Elemente, also auch mehr Fundamentalgrößen, als die rein metrische Geometrie. Man kann leichtsehen, daß die Zahl der Fundamentalgrößen gleich dem Quadrat der Dimensionszahl wird, also im vierdimensionalen $4^2 = 16$. Die zehn metrischen Fundamentalgrößen g_{ik} genügen noch nicht, denn sie bestimmen ja noch nicht den Fernparallelismus. Diesen könnte man folgendermaßen charakterisieren. Wir gehen aus von irgendeinem Punkt und nehmen dort 4 aufeinander senkrechte Richtungen an. Diesen Richtungen sind in jedem anderen Punkt wieder 4 aufeinander senkrechte Richtungen als parallel zugeordnet. Ein solches orthogonales Achsenkreuz ist im vierdimensionalen durch 6 Parameter charakterisiert, man braucht also für den Fernparallelismus in jedem Punkte 6 Bestimmungsgrößen, das gibt mit den 10 metrischen Größen vereinigt 16 Bestimmungsgrößen.

Man kann die Gesamtheit der Bestimmungselemente folgendermaßen am einfachsten charakterisieren. In unseren eben konstruierten unter sich parallelen elementaren Achsenkreuzen legen wir in jedem Punkt in je eine Achse einen Einheitsvektor und geben die kovarianten Komponenten dieser 4 Vektoren an. Das sind in jeden Punkt 4mal $4 = 16$ Fundamentalgrößen. EINSTEIN bezeichnet die fundamentalen Einheitsvektoren mit $h_{\alpha a}$. Dabei soll der lateinische Index ein bloßer Numerierungsindex sein (also um den wievielten Vektor es sich handelt), während der griechische Index die Komponenten des Vektors charakterisiert¹.

¹ Früher benutzte EINSTEIN auf Vorschlag von WEITZENBÖCK (29) die Bezeichnung ${}^{\alpha}h_{\nu}$, um die wesentlich verschiedene Bedeutung der beiden Indizes hervorzuheben. Aus Gründen der formalen Vereinfachung ging er zur neuen Bezeichnung über.

Bei unserer Konstruktion ist es ganz willkürlich gewesen, *wie* wir im Ausgangspunkt die fundamentalen Vektoren orientiert haben. Für die Naturgesetze darf offenbar diese Willkür keinerlei Rolle spielen. Wir müssen darum in der neuen Theorie von den Feldgesetzen nicht nur allgemeine Kovarianz fordern, d. h. Unveränderlichkeit der Grundgesetze gegenüber beliebigen Transformationen der Koordinaten, sondern auch „Drehinvarianz“, d. h. Unveränderlichkeit gegenüber einer beliebigen Drehung der Grundvektoren, sofern diese in allen Punkten gleichmäßig erfolgt.

Die 16 Fundamentalgrößen $h_{\alpha\alpha}$ kann man noch ganz frei vorschreiben. Die Orthogonalitäts- und Einheitsrelationen unter ihnen sind automatisch erfüllt, wenn wir die Maßbestimmung $g_{\mu\nu}$ folgendermaßen einführen:

$$g_{\mu\nu} = h_{s\mu} h_{s\nu}. \quad (3)$$

(Über gleiche Indizes ist, wie üblich, immer zu summieren.) Die Metrik hängt also von den Fundamentalgrößen in *quadratischer Weise* ab.

Man hat nun zweierlei Arten von jenen Verschiebungsgrößen Γ_{ik}^α , die wir in Nr. 6 betrachtet haben. Einerseits die Verschiebungsgrößen der metrischen Verschiebung, die sich in RIEMANNscher Weise aus den g_{ik} ableiten, andererseits die davon verschiedenen Verschiebungsgrößen der absoluten Parallelübertragung, die Einstein mit $\Delta_{\mu\nu}^\alpha$ bezeichnet. Es ist dabei

$$\Delta_{\mu\nu}^\alpha = h_s^\alpha \frac{\partial h_{s\mu}}{\partial x_\nu}. \quad (4)$$

Der *absoluten* Verschiebung kommt in dieser Geometrie die ausschlaggebende Bedeutung zu, nicht der metrischen, und alle fundamentalen Operationen werden mit ihrer Hilfe gebildet, nicht mit den RIEMANNschen $\Gamma_{\mu\nu}^\alpha$.

Der allgemeine RIEMANNsche Krümmungstensor $R_{\mu\beta\nu}^\alpha$ verschwindet in der euklidischen Geometrie identisch. Diese für die euklidische Geometrie charakteristische Eigentümlichkeit ist eine Folge der Integrierbarkeit der Parallelverschiebung. Nun ist die absolute Parallelverschiebung auch jetzt integrierbar, es muß also der RIEMANNsche Krümmungstensor, wenn man ihn aus den $\Delta_{\mu\nu}^\alpha$ -Größen bildet, ebenfalls identisch verschwinden. Wohlgermerkt: die RIEMANNsche Geometrie mit Fernparallelismus bedeutet nicht etwa euklidische Metrik. Daß der Krümmungstensor $R_{\mu\beta\nu}^\alpha$ identisch verschwindet, was sonst für die euklidische Geometrie charakteristisch ist, liegt daran, daß wir ihn mit Hilfe der $\Delta_{\mu\nu}^\alpha$ -Größen gebildet haben, nicht mit Hilfe der metrisch aufgebauten $\Gamma_{\mu\nu}^\alpha$, der letztere Tensor verschwindet nicht. REICHENBACH (27) hat darauf hingewiesen, daß man die auf die Δ -Größen aufgebaute EINSTEINSche Geometrie auffassen kann als Spezialfall der allgemeinen Verschiebungsgeometrie, wenn man folgende Forderungen stellt: Die Verschiebung soll integrierbar sein, d. h.

das Resultat der Verschiebung sei vom Wege unabhängig; das hat das Verschwinden des Krümmungstensors zur Folge. Weiterhin: es soll eine Metrik existieren. Unter diesen Bedingungen kommt man gerade auf die Gleichungen (3) und (4), die eben die EINSTEINSche Geometrie charakterisieren. Die $A_{\mu\nu}^{\alpha}$ spielen die Rolle der allgemeinen Verschiebungskomponenten.

Wenn der RIEMANNSche Krümmungstensor der A -Größen verschwindet, so ist er offenbar für diese Mannigfaltigkeit nicht die fundamentale Größe. Welches Gebilde soll nun als fundamental die Rolle des RIEMANNSchen Tensors übernehmen, um die „Krümmung“ dieser Mannigfaltigkeit zu charakterisieren? Man kann aus den A -Größen schon ohne Differenziation unmittelbar einen Tensor bilden. Es ist nämlich

$$A_{\mu\nu}^{\alpha} = A_{\mu\nu}^{\alpha} - A_{\nu\mu}^{\alpha} \quad (5)$$

ein wirklicher Tensor dritter Ordnung, der in den unteren (kovarianten) Indizes μ und ν antisymmetrisch ist. Wenn dieser Tensor verschwindet, so wird die Mannigfaltigkeit rein euklidisch. Der Sinn dieses Tensors ist nämlich der, daß man mit seiner Hilfe unmittelbar die Differenz zwischen der metrischen und der absoluten Verschiebung bilden kann. Verschwindet diese Differenz, so wird auch die metrische Verschiebung integrierbar, und das heißt: euklidische Geometrie.

Man kann also mit Recht diesen Tensor als Maß der Krümmung der Mannigfaltigkeit betrachten. Durch ihn wird die Abweichung von der euklidischen Struktur charakterisiert. Diese „Krümmung“ ist hier naturgemäß nicht im rein metrischen Sinne aufzufassen. Es gilt z. B. nicht die Umkehrung des eben erwähnten Satzes. Die Metrik kann euklidisch sein, ohne daß der $A_{\mu\nu}^{\alpha}$ -Tensor verschwindet. Man denke sich im euklidischen Raum ein n -fach orthogonales Kurvennetz, das die absolute Parallelität charakterisieren soll. Wenn dieses Kurvennetz nicht in lauter Geraden ausartet, ist zwischen metrischer und absoluter Parallelität eine Differenz da, der A -Tensor verschwindet also nicht, obwohl die Metrik euklidisch ist. Die Geometrie bedeutet hier eben nicht die Metrik allein, sondern Metrik *plus* integrable Parallelübertragung.

Es ist bemerkenswert, daß in der EINSTEINSchen Mannigfaltigkeit der fundamentale Krümmungstensor ein *einfacheres* Gebilde darstellt, als in der RIEMANNSchen Geometrie. Er ist ein Tensor *dritter* Ordnung, während der RIEMANNSche Krümmungstensor von *vierter* Ordnung ist. Er enthält nur die *ersten* Ableitungen der Fundamentalgrößen, während man bei RIEMANN *zweimal* differenzieren muß.

Durch Verjüngung erhält man aus dem Fundamentaltensor einen Vektor. Diesen Vektor wollte EINSTEIN (?) ursprünglich mit dem elektromagnetischen Vektorpotential identifizieren. Diese Deutung hat jedoch auf Schwierigkeiten geführt, so daß er davon wieder abgekommen ist.

9. Die Frage der Feldgleichungen; Unzulänglichkeit des HAMILTONSchen Prinzips. Wir müssen jetzt die Feldgleichungen für die Fundamentalgrößen aufstellen und die Ergänzung des geometrischen Rahmens mit dem Problem des elektromagnetischen Feldes in Verbindung zu bringen suchen. Zur Aufstellung der Feldgleichungen wird man vorerst an ein HAMILTONSches Prinzip denken, also an ein Variationsprinzip, aus dem die Feldgleichungen durch eine Extremalforderung entstehen sollen. Das Problem wird so auf eine oberste fundamentale Invariante zurückgeführt. In der RIEMANNschen Geometrie war es die skalare RIEMANNsche Krümmung R , die als einzige Invariante in Frage kam, wenn man nur einige ganz allgemeine einschränkende Bedingungen macht über den allgemeinen Charakter der aufzustellenden Feldgleichungen, insbesondere, daß sie Differentialgleichungen *zweiter* Ordnung sein sollen. Der Weg war also eindeutig vorgeschrieben. In der neuen Geometrie ist die Situation bei weitem ungünstiger. Man kann aus dem fundamentalen Krümmungstensor verschiedene voneinander unabhängige quadratische Invarianten bilden, deren beliebige lineare Kombination immer wieder auf Gleichungen zweiter Ordnung für die $h_{\alpha\alpha}$ -Größen führt. Wie soll da eine Auswahl getroffen werden?

Wir können uns von einem formalen Gesichtspunkt leiten lassen. Der Tensor R_{ik} , der in den Feldgleichungen der älteren Theorie die fundamentale Rolle spielte, ist ein *symmetrischer* Tensor. Wir könnten die plausible Forderung aufstellen, daß der Tensor G_{ik} , der aus der Variation hervorgeht, und $= 0$ gesetzt die Feldgleichungen ergeben soll, auch diesmal ein symmetrischer Tensor sei (8). Dann ist in der Tat nur eine ganz bestimmte Kombination der zur Verfügung stehenden Invarianten möglich.

Dieser Weg erweist sich jedoch bei näherem Betrachten als nicht gangbar. Man sieht sofort, daß bei dieser Forderung die Variation des Integranden von folgender Kombination der $h_{\alpha\alpha}$ -Größen abhängt:

$$h_{su} \delta h_{sv} + h_{sv} \delta h_{su} = \delta g_{\mu\nu}. \quad (6)$$

Das bedeutet nun, daß der Integrand eine bloße Funktion der g_{ik} *allein* werden muß. Wir erhalten also nicht genügend Gleichungen, da auf diesem Wege nur die metrischen Größen bestimmt werden können. Diese Unbestimmtheit könnte durch zusätzliche Forderungen aufgehoben werden. Schlimmer aber ist, daß wir schon aus der allgemeinen Struktur der Gleichungen a priori voraussagen können, daß die Gleichungen für die g_{ik} nicht anders herauskommen können, als $R_{ik} = 0$, wie in der früheren Theorie. Damit wären wir aber bei der alten Theorie angelangt und die neuen geometrischen Elemente würden an der Situation nichts geändert haben.

10. Die Kompatibilität kovarianter Gleichungssysteme. Wegen der Vieldeutigkeit, die mit dem HAMILTONSchen Prinzip infolge der größeren

Zahl von Invarianten verbunden ist, hat EINSTEIN dieses Prinzip verlassen und suchte nach einem neuen konstruktiven Prinzip, um zu brauchbaren Feldgleichungen zu gelangen. Man stößt dabei vor allem auf eine eigentümliche Frage, die zu diskutieren ist: die Frage der Kompatibilität. Es handelt sich hierbei nicht um eine typische Frage der neuen Feldtheorie, sondern um eine Eigenschaft, die mit der allgemeinen Kovarianz eng zusammenhängt, so daß wir die Situation ebensogut auch schon an der reinen RIEMANNSchen Geometrie demonstrieren können.

Wir haben bereits in Kap. 2 darauf hingewiesen gehabt, daß der Materietensor T_{ik} , der im reinen Gravitationsfeld $= 0$ gesetzt wird, die Eigentümlichkeit hat, daß seine Divergenz verschwindet [Gleichung (2)]. Diese Gleichung ist eine „Identität“. Sie drückt nämlich keine Eigenschaft der Fundamentalgröße g_{ik} aus, sondern: wie immer auch die g_{ik} gewählt sein mögen: ein nach bestimmten Gesetzen gebildeter Ausdruck, die „Divergenz“ eines bestimmten Tensors, verschwindet. Als mathematische Eigentümlichkeit, also „identisch“, d. h. bei beliebigen Werten der Unbekannten. Immer, wenn ein Tensor S_{ik} aus einem HAMILTONSchen Prinzip abgeleitet wird, besitzt er die Eigenschaft, daß seine Divergenz identisch verschwindet. Wir haben darauf hingewiesen, daß dieser „Divergenzssatz“ physikalisch die Erhaltung von Energie und Impuls ausdrückt.

Diese Erhaltungssätze sind nun *nicht* an das HAMILTONSche Prinzip gebunden, sondern hängen tief mit der Frage der allgemeinen Kovarianz zusammen. Man muß direkt die Existenz von Erhaltungssätzen *fordern*, damit ein aufgestelltes Gleichungssystem vernünftige Lösungen besitzen soll, die nicht trivial sind. Beim HAMILTONSchen Prinzip ist die Existenz der Lösungen von Haus aus gesichert, daher kommt es, daß die Erhaltungssätze sich schon von selbst einstellen. Wird aber bei Fehlen eines HAMILTONSchen Prinzips ein Gleichungssystem aufgestellt, das seiner Form nach wohl allgemein kovariant ist, jedoch keinen Erhaltungssätzen genügt, so besteht die Gefahr einer „Überbestimmung“. D. h. es werden mehr Gleichungen gefordert, als Unbekannte da sind, und ein solches Gleichungssystem ist eben nicht vernünftig und führt zu keinen brauchbaren Lösungen.

Wir verstehen diesen Sachverhalt, wenn wir uns folgendes überlegen. Infolge der freien Wahl unseres Koordinatensystems haben wir das Recht, bestimmte Voraussetzungen über die g_{ik} zu machen, das entspricht nur der Wahl eines speziellen Koordinatensystems. Im Vierdimensionalen dürfen wir z. B. über 4 von den 10 g_{ik} verfügen, indem wir etwa $g_{44} = 1$, $g_{ik} = 0$ ($i = 1, 2, 3$) setzen dürfen. Als Unbekannte bleiben dann eigentlich nur 6 Größen übrig. Betrachten wir nun einen Tensor G_{ik} , der aus den g_{ik} gebildet sein soll. Da nur 6 Größen als Unbekannte figurieren, genügen auch schon 6 bestimmende Gleichungen. Setzen wir also etwa 6 von den G_{ik} -Komponenten $= 0$, so genügt dieses System von Gleichun-

gen schon zu einer hinreichenden Festlegung der g_{ik} . Bestehen nun die Erhaltungssätze in Form von 4 inneren Beziehungen zwischen den G_{ik} -Komponenten, so können die 4 nicht herangezogenen Komponenten infolge dieser Beziehungen *von selbst* 0 werden, wenn die übrigen 6 schon 0 sind. Dann ist also das Gleichungssystem $G_{ik} = 0$ ein mögliches (kompatibles) Gleichungssystem. Bestehen aber diese Beziehungen, diese „Identitäten“ *nicht*, so stellen die 4 ursprünglich nicht herangezogenen Komponenten der Gleichung $G_{ik} = 0$ *neue* Forderungen auf, obwohl keine Unbekannten mehr zur Verfügung stehen, um dieser Forderung zu genügen. Dann ist also das Gleichungssystem „überbestimmt“, in sich widerspruchsvoll, inkompatibel, falls wir uns nicht gerade mit trivialen Lösungen zufrieden geben wollen.

Wir wollen an einem konstruiertem Beispiel dieses Verhalten demonstrieren. Wir schreiben als Feldgleichungen hin:

$$G_{ik} = R_{ik} - \frac{1}{2} R g_{ik} + S g_{ik} = 0, \quad (7)$$

wobei S eine Skalare sei, die wir folgendermaßen definieren wollen:

$$S = R_{\alpha\mu\beta\nu} R^{\alpha\mu\beta\nu}. \quad (8)$$

Dieses Gleichungssystem genügt keiner Identität, erfüllt also keine Erhaltungssätze. Bilden wir nun die Divergenz der linken Seite, so ergibt sich sofort:

$$\text{Grad } S = 0, \quad \text{also } S = \text{const} = \lambda. \quad (9)$$

Unsere Gleichung (7) kann man also jetzt in zwei Gleichungen auflösen, nämlich:

$$R_{ik} - \frac{1}{2} R g_{ik} + \lambda g_{ik} = 0 \quad (10)$$

und

$$R_{\alpha\mu\beta\nu} R^{\alpha\mu\beta\nu} = \lambda. \quad (11)$$

Nun sind die Gleichungen (10) schon in sich hinreichend, um als Feldgleichungen zu dienen. Sie sind nichts anderes, als die durch das „kosmologische Glied“ ergänzten EINSTEINSchen Gravitationsgleichungen. Außerdem kommt aber noch eine Zusatzbedingung in Form der Gleichung (11) hinzu, die gänzlich überflüssig ist und eine unbrauchbare Einschränkung der Lösungen zur Folge hat. Es bleibt nämlich dann nur die euklidische Geometrie bzw. allenfalls noch die Kugelgeometrie als Lösung übrig, die für unsere Zwecke als Triviallösungen ohne Interesse sind.

Als Resultat dieser Betrachtungen können wir sagen, daß bei Aufstellung von Feldgleichungen, die keinem HAMILTONSchen Prinzip genügen, vor allen Dingen die Frage der Kompatibilität zu diskutieren ist, was mit der Frage der Erhaltungssätze zusammenfällt. Die Kompatibilität des Gleichungssystems drückt sich in Identitäten aus, deren physikalische Bedeutung die Erhaltung von Impuls und Energie ist. Wird

gegen die Erhaltungssätze verstoßen, so ist das Gleichungssystem unbrauchbar, da es zu einer Überbestimmung, d. h. zu unerlaubten Überforderungen führt.

11. Die Überbestimmung als leitendes Prinzip beim Aufstellen der Feldgleichungen. Zur Konstruktion von Feldgleichungen, die nicht aus einem HAMILTONSchen Prinzip abgeleitet werden, besitzen wir vorerst keine andere Handhabe, als daß wir uns an die Kompatibilität zu halten haben, d. h. eine unerlaubte Überbestimmung ausschließen müssen. EINSTEIN (8, 10, 12) hat dieses Prinzip weiter verfolgt und konnte es durch eine schärfere Formulierung zum Auswahlprinzip für die Aufstellung von Feldgleichungen ausbauen.

Wir können das Ergebnis des letzten Kapitels auch in folgender Form interpretieren. Die Zahl der Fundamentalgrößen $h_{\alpha\alpha}$ ist 16. Infolge der allgemeinen Kovarianz haben wir aber 4 Funktionen in der Hand, so daß sich die Zahl auf 12 reduziert. Stellen wir nun eine Tensorgleichung auf, so sind das 16 Gleichungen, also eine Überbestimmung, denn die Zahl der Gleichungen ist um 4 größer als die Zahl der Unbekannten. Diese Überbestimmung ist aber nur dann unerlaubt, wenn alle 16 Gleichungen voneinander unabhängig sind. Bestehen aber zwischen ihnen innere Abhängigkeiten, die sich in Form von Identitäten ausdrücken, so kann das zuviel wieder ausgeglichen werden. Die Zahl der Gleichungen kann also größer sein, als die Zahl der Unbekannten, wenn nur das Plus an Gleichungen durch eine entsprechende Zahl von Identitäten kompensiert wird. Ein einfaches Beispiel bieten hierfür auch die MAXWELLSchen Gleichungen. Die elektromagnetische Feldstärke hat nur 6 Komponenten. Aufgestellt werden aber zmal 4, also 8 Gleichungen. Zwischen diesen 8 Gleichungen bestehen jedoch zwei Identitäten: die Erhaltung des elektrischen bzw. magnetischen Stromes.

EINSTEIN argumentiert nun folgendermaßen. Die Natur ist gesetzmäßig bestimmt. Sie neigt offenbar sogar zu höchster Gesetzmäßigkeit. Das Maß der Willkür ist in der Natur auf ein Minimum heruntersetzt. Das heißt aber, daß einem *solchen* System von Grundgesetzen der Vorzug zu geben ist, das in seinen Aussagen die Mannigfaltigkeit in weitestem Maße einschränkt, soweit es überhaupt im Rahmen der Widerspruchslosigkeit möglich ist. Mathematisch ausgedrückt heißt das, daß wir von den Feldgleichungen *das höchste Maß von zulässiger Überbestimmung* fordern wollen, also eine möglichst große Zahl von Gleichungen, bei denen eine entsprechende Zahl von Identitäten dafür sorgt, daß die Überbestimmung kompensiert wird.

Solche Identitäten kann man aus den fundamentalen Regeln für die kovariante Differentiation von Tensoren, insbesondere aus der Regel für die Vertauschung der Reihenfolge zweier Differentiationen ableiten. EINSTEIN (10, 12) fand auf diesem Wege ein System von Feldgleichungen, das durch besonders hohe Überbestimmung ausgezeichnet ist. Es wird

nicht nur *eine* Tensorgleichung $G_{ik} = 0$ hingeschrieben für einen Tensor zweiter Ordnung — das wären also 16 Gleichungen —, sondern außerdem noch eine weitere Gleichung $F_{ik} = 0$, wobei F_{ik} ein antisymmetrischer Tensor ist, — also weitere 6 Gleichungen. Zwischen diesem ganzen System von Gleichungen, die alle in den Fundamentalgrößen von zweiter Ordnung sind, bestehen nun 10 Identitäten. Dadurch reduziert sich die Zahl der *unabhängigen* Gleichungen auf 12, entsprechend der Zahl der unabhängigen h_{aa} -Größen.

Außer den normalen 4 Identitäten: den Erhaltungssätzen von Impuls und Energie, existieren also noch 6 weitere Erhaltungssätze. Das Gleichungssystem ist somit weit über das normale Maß hinaus in erlaubter Weise überbestimmt. So scheinen diese Gleichungen berufen zu sein, als fundamentale Feldgleichungen der neuen Feldtheorie angesprochen zu werden.

12. Folgerungen aus den Feldgleichungen. Schwache Felder; das elektromagnetische Feld. Strenge Lösungen; statische Gravitationsfelder. Schon die Feldgleichungen der früheren Theorie, die Gleichungen $R_{ik} = 0$, sind in ihrem Bau viel zu kompliziert, als daß man allgemeine Integrale für sie aufstellen könnte. Man besitzt als strenge Lösung nur die kugelsymmetrische Lösung, das „SCHWARZSCHILDsche Linienelement“, das dem Feld eines ruhenden Massenpunktes entspricht, und einige statische Lösungen mit Rotationssymmetrie. Wichtiger ist, daß man die Gleichungen *näherungsweise* integrieren kann, wenn man voraussetzt, daß die Abweichungen von der euklidischen Beschaffenheit der Geometrie nur gering sind, — eine Annahme, die immer gerechtfertigt ist, wenn man sich nicht gerade in der unmittelbaren Nähe eines materiellen Teilchens befindet. Auch in der neuen Feldtheorie ist die Situation ganz ähnlich. Hier muß sich aber neben dem Gravitationsfeld etwas zeigen, was man als elektrisches Feld interpretieren kann.

Die neue Theorie gibt nun keinen Anhaltspunkt für einen *spezifischen* Charakter des elektrischen Feldes. Es ist nicht so, daß wir ein fundamentales Gebilde von der Art eines Vektorpotentials auszeichnen könnten, oder einen antisymmetrischen Tensor, den wir als elektromagnetische Feldstärke zu deuten hätten. Man kann zwischen Gravitation und Elektrizität keine „invariante“, d. h. vom Koordinatensystem unabhängige Trennung vornehmen, da das elektromagnetische Feld nicht durch eine Invarianz spezifischer Art ausgezeichnet ist.

Anders ist es aber, wenn wir uns auf *schwache* Felder beschränken, also Felder, die nur wenig von dem Grundfeld: dem euklidischen Feld verschieden sind. Hier können wir unter Benutzung CARTESISCHER Koordinaten die symmetrische Kombination $h_{aa} + h_{aa}$ bilden, (die an und für sich keine invariante Bedeutung hat) und die antisymmetrische Kombination $h_{aa} - h_{aa}$. Die symmetrischen Größen bestimmen die Metrik und sind somit als Gravitationsgrößen aufzufassen, die antisymme-

trischen Größen hingegen bestimmen das elektrische Feld. Für beide Kombinationen bekommen wir Gleichungen *für sich*, in dieser Näherung sind also elektrisches Feld und Gravitationsfeld voneinander unabhängig und beeinflussen sich nicht, wie das auch der Erfahrung entspricht. Für die elektrischen Größen finden wir die MAXWELLSchen Gleichungen wieder. Für die rein metrischen Größen ergeben sich Gleichungen von derselben Art, wie sie für das NEWTONSche Potential gelten, so daß die Planetenbewegung auch jetzt erklärbar bleibt. Merkwürdigerweise zeigt sich aber bereits in der ersten Näherung eine Abweichung von den Gleichungen $R_{ih} = 0$. Wir erhalten ein Linienelement, das in seinem räumlichen Teil rein euklidisch ist und nur in der Lichtgeschwindigkeit eine Abhängigkeit vom Gravitationspotential zeigt. Ein solches Linienelement wurde von EINSTEIN (4) noch vor der allgemeinen Relativitätstheorie auf Grund der Äquivalenzhypothese aufgestellt. Man bekommt dann wohl die richtige Rotverschiebung, gelangt aber im übrigen zu anderen relativistischen Effekten, insbesondere zu einer anderen Merkurperiheldrehung und zum halben Betrag der Lichtablenkung am Sonnenrande.

Für das statische (also zeitunabhängige) kugelsymmetrische Feld eines materiellen Teilchens haben EINSTEIN und MAYER (14) eine strenge Lösung der Feldgleichungen angeben können. Die Lösung hängt bemerkenswerterweise von *zwei* Konstanten ab, also nicht nur von der Masse, wie das SCHWARZSCHILDSche Linienelement, sondern von einer zweiten Konstante, die man als *elektrische Ladung* des Teilchens interpretieren kann. Die Lösung ist, ebenso wie das SCHWARZSCHILDSche Linienelement, nicht singularitätenfrei.

Eine weitere strenge Lösung ergibt sich für das Gravitationsfeld beliebig vieler ruhender Massenpunkte, die elektrisch neutral sind. Der räumliche Teil des Linienelements erweist sich als streng euklidisch. Davon abgesehen ist schon die *Existenz* dieser Lösung, also die Möglichkeit eines Gravitationsfeldes gegeneinander ruhender Massenpunkte, ein auffallender Unterschied gegenüber der früheren Theorie. Das Bewegungsgesetz läßt ein solches Feld nicht zu, und wir erwähnten, daß in der früheren Theorie das Bewegungsgesetz bereits in den Feldgleichungen implizite enthalten ist. Hier ist das anders. Es hängt dies damit zusammen, daß der Materietensor dort ein *symmetrischer* Tensor war und dadurch zum Impuls-Energie-Satz noch der Drehimpuls-Satz hinzukam, was die Ableitung des Bewegungsgesetzes ermöglicht hat. Hier ist der Tensor nicht symmetrisch, und die letzteren Erhaltungssätze gehen verloren. Freilich ist eine derartige Ableitung des Bewegungsgesetzes sowie nur als eine Einschränkung für die Bahn von Singularitäten zu betrachten. Das Versagen dieses Prinzips in der neuen Theorie, die Möglichkeit eines Gravitationsfeldes ruhender Massenpunkte, beurteilt darum EINSTEIN nicht als ein Versagen gegenüber der Erfahrung, sondern als ein Versagen solcher Lösungen, die mit Singularität behaftet sind. Für

die Existenz brauchbarer singularitätenfreier Lösungen haben wir aber auch in der neuen Theorie noch keine Anhaltspunkte.

Im übrigen scheint die Frage der Feldgleichungen auch für EINSTEIN noch nicht befriedigend gelöst zu sein. Darauf deutet eine neuere Publikation (II) hin, in welcher ein Identitätssatz bewiesen wird, der zur Aufstellung von kompatiblen Feldgleichungen herangezogen werden kann.

13. RIEMANNsche Geometrie — EINSTEINsche Geometrie. Wir sind am Ende unserer Darstellung. Kritik zu üben an der Schöpfung eines Mannes, der längst der Ewigkeit verschrieben ist, kommt uns nicht zu und liegt uns auch fern. Nicht als Kritik, lediglich als Eindruck sei darauf hingewiesen, weshalb der neuen Feldtheorie nicht jene Überzeugungskraft inne zu wohnen scheint, nicht jene innere Geschlossenheit und suggestive Notwendigkeit, die die frühere Theorie ausgezeichnet hat. EINSTEIN glaubt im Fernparallelismus ein Element gefunden zu haben, das der RIEMANNschen Geometrie erst ihre höchste ästhetische Vollendung verleiht. Demgegenüber ist vom geometrischen Standpunkt aus einzuwenden, daß das Fehlen des absoluten Parallelismus in der RIEMANNschen Geometrie nicht als störendes Element empfunden wird. Die Kugelgeometrie ist an konstruktiven Elementen nicht ärmer, als die ebene Geometrie, obwohl der Parallelismus fehlt. Die Metrik und der Parallelismus sind zwei sehr heterogene Grundlagen, deren organische Verschmelzung nicht zu erhoffen ist. Der Parallelismus führt neben der Metrik ein mehr oder weniger von ihr unabhängiges Sonderdasein. In der EINSTEINschen Geometrie gibt es zwei Arten von richtunghaltenden Linien: die geodätischen Linien, die aus der metrischen Verschiebung entspringen und gleichzeitig kürzeste Linien sind, und die „autoparallelen Linien“, die aus der absoluten Parallelverschiebung entspringen und keine metrische Bedeutung haben. Man versteht nicht, in welcher inneren Beziehung diese zwei Scharen von Linien zueinander stehen sollen. Die Metrik ist eine hinreichende Basis zum Aufbau der Geometrie und man würde wahrscheinlich nicht auf den Gedanken kommen, die RIEMANNsche Geometrie durch den Fernparallelismus zu ergänzen, wenn man nicht den Wunsch hätte, etwas Neues in die RIEMANNsche Geometrie hineinzukonstruieren, um den Elektromagnetismus geometrisch zu interpretieren.

Durch dieses nicht organisch hervorgewachsene überschüssige Element wird bedingt, daß die Zahl der Invarianten stark anwächst und das HAMILTONsche Prinzip keine Handhabe mehr bietet für die Auswahl der Feldgleichungen. Die Idee der Überbestimmung, die an Stelle des HAMILTONschen Prinzips gesetzt wird, ist kein so natürliches, in sich begründetes Prinzip, daß es mit sicherer Überzeugung als Auswahlprinzip für die Feldgleichungen anzusprechen wäre. Hinzuzufügen ist vom physikalischen Standpunkt aus, daß die Frage der Eigenlösungen, die für die feldtheoretische Lösung des Problems der Materie eine nicht zu um-

gehende Forderung zu bedeuten scheint, auch in der neuen Theorie, soweit man es bis jetzt übersehen kann, nicht besser bestellt ist, als in der früheren.

III. Neuere Beobachtungen auf dem Gebiet der relativistischen Gravitationseffekte.

14. Die Frage der experimentellen Bestätigung der relativistischen Effekte. Wir wollen zum Abschluß an dieser Stelle noch über den derzeitigen Stand der experimentellen Prüfung der von der Relativitätstheorie geforderten Effekte kurz zusammenfassend berichten. Mit Rücksicht auf den ausführlichen Artikel von KIENLE (21) im 3. Band dieser Sammlung (1924), brauchen wir nur auf die in den letzten Jahren eingetretenen Änderungen einzugehen.

Von besonderer Wichtigkeit ist vor allen Dingen die Beobachtung der Rotverschiebung im Schwerefelde, die sich schon aus der Äquivalenzhypothese im richtigen Betrage ergab, und auch in der neuen Feldtheorie unverändert bleibt. Die Messungen von ST. JOHN am Mount Wilson sind in dem genannten Artikel schon ausführlich besprochen worden. Dieselben wurden in den folgenden Jahren weitergeführt und vervollständigt (19), das gesamte Material umfaßt jetzt 1537 Linien in der Sonnenmitte und 133 Linien am Sonnenrand. Während nun diese groß angelegte Beobachtungsreihe eine ausgezeichnete Bestätigung der Rotverschiebung zu geben schien, und die übrigbleibenden systematischen Abweichungen als Doppler-Effekt gedeutet werden konnten, hervorgerufen durch radiale auf- und absteigende Konvektionsströmungen in der Sonnenatmosphäre: wies FREUNDLICH (17) darauf hin, daß die Frage noch nicht als geklärt gelten kann und eine gewisse Skepsis gegenüber der vorgeschlagenen Deutung angebracht ist. Bei ST. JOHN wird nämlich ein systematischer Gang der Rotverschiebung mit der Linienintensität gefunden und die Linien verschiedener Intensität verschiedenen Höhenlagen in der Sonnenatmosphäre zugeordnet. Dabei werden aber Linien desselben Multipletts, die also denselben Ursprung haben, je nach Intensität in verschiedene Gruppen geworfen, was sicherlich nicht zulässig ist. Auch sonst offenbaren die Messungen ST. JOHNS einige merkwürdige, noch nicht aufzuklärende systematische Fehler. Und wenn am Sonnenrande, wo die radialen Strömungen keinen Dopplereffekt erzeugen dürfen, in der Tat der Gang der Rotverschiebung mit der Intensität wegfällt, so tritt dafür der eigentümliche „Rand-Effekt“ auf, der in seinem Ursprung noch nicht ganz aufgeklärt eine Rotverschiebung verursacht, die durchaus von der Größenordnung der relativistischen Verschiebung ist. Es ist darum in Potsdam eine neue Bearbeitung des ganzen Problems in Angriff genommen worden, bei der vor allen Dingen für wohldefinierte, irdische Vergleichslinien gesorgt wird und diese durch eine neukonstru-

ierte Lichtquelle in noch nie erreichter Schärfe zur Emission gelangen. Andererseits zeigte eine neue Durchmusterung der FRAUNHOFERSchen Linien auf der Sonne ebenfalls einige Linien von außerordentlicher Schärfe, und die Untersuchung soll auf diese wenigen, aber um so genauer ausmeßbaren Linien beschränkt werden. Das Problem ist bei weitem verwickelter, als man vermuten würde, da die ganze Physik der Sonnenatmosphäre mit hereinspielt und die störenden Einflüsse alle von derselben Größenordnung sind, wie der zu messende Gravitationseffekt.

Um so erfreulicher ist es, daß die Rotverschiebung eine wunderschöne, schlagende Bestätigung gefunden hat an einem anderen Objekt: am Begleiter des Sirius. Die Masse dieses lichtschwachen Sternes ist aus den Bahnelementen bekannt, sie beträgt ungefähr Sonnenmasse. Bei der sehr hohen Temperatur des Sternes besitzt er eine auffallend geringe Helligkeit, was nur daher kommen kann, daß seine Oberfläche sehr gering ist. Aus der absoluten Helligkeit kann man die Oberfläche, also den Radius des Sternes, berechnen. Aus Masse und Radius ergibt sich die Dichte, wobei man zu dem phantastischen, unbegreiflichen Wert von 50 000 kommt. Infolge des sehr kleinen Radius wird das Gravitationspotential an der Oberfläche sehr groß, 40mal so groß, wie das Sonnenpotential. Die Rotverschiebung nimmt dadurch Werte an, gegenüber denen die übrigen fälschenden Einflüsse ganz zurücktreten. Der theoretisch erwartete Wert beträgt $0,3 \text{ \AA}$ für den üblichen Wellenlängenbereich (gegenüber $0,008 \text{ \AA}$ an der Sonne). Die auf dem Mount Wilson-Observatorium vorgenommenen Messungen von ADAMS (1) ergaben eine Verschiebung von $0,29 \text{ \AA}$, also eine glänzende Übereinstimmung. Neuere Messungen mit dem großen Refraktor der Lick-Sternwarte haben den von ADAMS gefundenen Wert vollauf bestätigt (23).

Der andere relativistische Effekt, die Lichtablenkung am Sonnenrande, ist besonders darum von großer Wichtigkeit, weil er für die Gravitationsgleichungen $R_{ik} = 0$ charakteristisch ist. Wir erwähnten, daß die Gleichungen der neuen Feldtheorie bereits in erster Näherung Abweichungen zeigen von den früheren Gravitationsgleichungen. Jedenfalls ist die Größe des Effektes vom Standpunkt der neuen Theorie bei weitem nicht so eindeutig festgelegt, wie in der früheren. Das von EINSTEIN vorgeschlagene Gleichungssystem würde den halben Effekt liefern. Eine neue Expedition des Potsdamer Einstein-Institutes unter der Leitung von FREUNDLICH (16) nach Nord-Sumatra anläßlich der totalen Sonnenfinsternis am 9. Mai 1929, brachte ein Material zusammen, das bei weitem das übertrifft, was frühere Expeditionen geliefert haben, und dem insbesondere durch die angewandten besonderen Vorsichtsmaßnahmen eine überragende Beweiskraft zukommen dürfte. Es wurde unmittelbar nach der Finsternis ein Vergleichsgitter auf die Platten aufkopiert in Form eines Strichnetzes, wodurch jede infolge Schichtverzerrung oder sonstiger Einflüsse entstehende Maßstabänderung zu eliminieren ist und so der

wesentlichste Fehler der früheren Beobachtungen vermieden wird. Eine Veröffentlichung über die Resultate dieser Expedition liegt noch nicht vor.

Nachtrag bei der Korrektur. In einer Sitzung der „Deutschen Physikalischen Gesellschaft“ in Berlin im Juni dieses Jahres hat FREUNDLICH die Resultate der bis jetzt ausgemessenen Platten mitgeteilt. Das Ergebnis war überaus überraschend. Die Lichtablenkung wurde auf allen Platten unzweifelhaft aufgefunden, die Verschiebung ist eine rein radiale und scheint auch, soweit man es innerhalb der Versuchsfehler beurteilen kann, dem theoretischen $\frac{1}{r}$ -Verlauf zu entsprechen. Zieht man aber unter Voraussetzung dieser Abhängigkeit eine Hyperbel durch die beobachteten Verschiebungen, so ergibt sich eine *andere* Konstante für die Größe der Ablenkung, als sie von der früheren Gravitationstheorie vorausgesagt wurde. Die Ablenkung, umgerechnet für einen Lichtstrahl, der unmittelbar am Sonnenrand vorbeifliegt, beträgt $2''{,}2$ mit einem mittleren Fehler von $\pm 0''{,}1$. Der von der Theorie vorgesehene Wert beträgt $[1''{,}753]$. Die wirkliche Ablenkung ist also um etwa 25% *größer* als die von der Theorie verlangte — eine Abweichung, die mit Sicherheit außerhalb der Versuchsfehler liegt. Mit Rücksicht auf die Besonderheit des Materials — die große Brennweite der Kamera, 8,5 Mt., erzeugte so günstige Belichtungsverhältnisse, daß Sterne bis zu einem Abstand von nur $8'$ vom Sonnenrand messbar werden, die Zahl der im Gesichtsfeld von etwa $3^\circ \times 3^\circ$ benutzten Sterne beträgt 18, — der sorgfältigen Ausschaltung aller Fehlerquellen, die sich auch in der gegenüber früheren Beobachtungen viel geringeren Streuung der Einzelwerte äußert, der ausgezeichneten Radialität, die nach Anbringung aller übrigen Korrekturen für den relativistischen Effekt übrigbleibt: ist an der Realität der Beobachtungen und Resultate kaum ein Zweifel möglich. Als sehr wichtiges weiteres Moment kommt hinzu, daß, wie FREUNDLICH angibt, eine kritische Überprüfung der von CAMPBELL und TRÜMLER auf Grund der amerikanischen Expedition von 1922 gewonnenen Resultate zu dem Ergebnis geführt hat, daß der scheinbar der Theorie entsprechende Wert der Ablenkungskonstanten durch eine Ungenauigkeit in der Ausgleichsrechnung vorgetäuscht wurde und bei richtiger Rechnung auch hier der Wert $2''{,}2$ für den Sonnenrand herauskommt. Aus den Beobachtungen der englischen Expedition von DYSON und EDDINGTON hatte HOPMANN schon früher den Wert $2''{,}16$ abgeleitet [siehe den Artikel von KIENLE (21) S. 63]. So stehen alle bisherigen Messungen im guten Einklang miteinander und führen einstimmig zu einem *überhöhten Wert* der Lichtablenkung. Diese Übereinstimmung unterstützt nicht nur die Glaubwürdigkeit des neuen Resultates, sie macht es auch unwahrscheinlich, daß ein störender Nebeneffekt irdischen Ursprungs den eigentlichen Gravitationseffekt überdecken sollte. Ein solcher würde nämlich kaum zu so verschiedenen Zeiten mit solcher Konstanz

zu erwarten sein, mit Rücksicht auf die Labilität der atmosphärischen Bedingungen. Fehler der optischen Abbildung sind bei den angewandten Vorsichtsmaßregeln der letzten Expedition überhaupt ausgeschlossen. Der Effekt ist also in der Tat der Sonne allein zuzuschreiben und dürfte in vollem Umfange als Gravitationseffekt zu deuten sein. Denn ein eventueller Einfluß der Corona, wenn man an so etwas denken wollte, müßte sich besonders deutlich auf einem der Sonne besonders nahen Stern äußern, der noch ins Innere der Corona hineinfällt. Tatsächlich zeigt aber dieser Stern innerhalb der normalen Streuung keinerlei exzeptionelles Verhalten. Außerdem ist die Corona aller Wahrscheinlichkeit nach als ein Gas von freien Elektronen aufzufassen. Ein eventueller Brechungseffekt eines solchen Gases würde aber gerade von *entgegengesetzter* Richtung sein und könnte den Effekt nicht vergrößern, sondern *verkleinern*. Ein materieller Einfluß in Form eines Brechungseffektes ist also nicht heranzuziehen und die Annahme, daß der Gravitationseffekt durch einen störenden Effekt anderer Art überlagert wird, läßt sich schwer objektiv stützen.

Wir berechnen die Lichtablenkung der Gravitation aus einer bestimmten Metrik unter der Annahme, daß die Lichtstrahlen geodätische Null-Linien sind. Eine nähere Prüfung der letzteren Annahme zeigt, daß sie sehr wohl begründet und kaum in Zweifel zu ziehen ist. Wenn also die Voraussage der Theorie in Bezug auf die Lichtablenkung durch die Beobachtungen *nicht* verifiziert wird, so bleibt uns nach dem vorangehenden nur der eine Ausweg, die *Metrik* anzuzweifeln, die von der Theorie für das Gravitationsfeld der Sonne postuliert wird.

Diese Metrik steckt in den Gleichungen $R_{ik} = 0$. Geht man über die RIEMANNsche Geometrie hinaus, etwa durch Einbauen des im vorangehenden besprochenen Fernparallelismus, so besteht keine Bindung mehr an diese Gleichungen und eine empirisch gefundene Abweichung kann man gerade als Beweis dafür betrachten, mit den früheren Elementen nicht auszukommen und schon in der reinen Gravitation Anzeichen für eine andere geometrische Struktur des Raumes zu besitzen. Dieser Standpunkt ist gerechtfertigt, wenn man aus sonstigen Gründen an der RIEMANN'schen Geometrie nicht mehr festhalten will und im Hinblick auf den Elektromagnetismus unbedingt eine Erweiterung des geometrischen Rahmens für notwendig hält. Vom Standpunkt der früheren Geometrie aus betrachtet ist es jedoch ungerecht, die Situation so darzustellen, wie das sehr häufig geschieht, daß man in den sogenannten „relativistischen Effekten“ Beweise oder Gegenbeweise erblickt für die Relativitätstheorie *überhaupt*, d. h. für die Grundkonzeption, die Geometrie der Welt auf die RIEMANNsche Geometrie aufzubauen. Tatsächlich sind alle diese Effekte nur Konsequenzen der Feldgleichungen $R_{ik} = 0$ und können somit nur über das Bestehen oder Nichtbestehen dieser Feldgleichungen entscheiden. Diese Feldgleichungen sind aber keines-

wegs so innig mit der RIEMANNschen Geometrie verbunden, daß man ihnen eine dogmatische Bedeutung beilegen und jede Abweichung von ihnen als theoretisch unzulässig bzw. den ganzen Rahmen sprengend empfinden müßte. Wohl gilt das *mathematisch* in einem bestimmten Sinne, nämlich im selben Sinne, wie man für eine Funktion φ als einfachste invariante Feldgleichung die Gleichung $\Delta\varphi=0$ hinschreiben wird. Wir haben jedoch im Abschnitt I ausführlich darauf hingewiesen, weshalb diese Möglichkeit für die Beschreibung der Natur nicht hinreicht. Es lag an der Frage der *Singularitäten*. Stellt man die einschränkende aber vernünftige Forderung der *durchgehenden Regularität*, so kann man die Feldgleichungen $R_{ik}=0$ eben *nicht* mehr als die einzig plausible Charakterisierung einer Differentialgeometrie im RIEMANNschen Sinne betrachten, weil dann nur die euklidische Geometrie übrigbliebe, die als ausgearteter Grenzfall einer Charakterisierung durch die Gleichungen $R_{ik}=0$ gar nicht bedarf, da sie durch die viel weitergehende Forderung $R_{imkn}=0$ ausgezeichnet ist.

Wir haben also schon vom rein theoretischen Standpunkt aus gute Gründe dafür, die EINSTEINSchen Gravitationsgleichungen $R_{ik}=0$ anzuzweifeln und im Hinblick auf das Problem der Materie das Auswahlprinzip, das zu diesen Gleichungen führte, nämlich daß es Gleichungen bloß *zweiter* Ordnung sein sollen, fallen zu lassen. Vielleicht kommt den FREUNDLICHschen Beobachtungen eine fundamentale Bedeutung zu, nicht in dem Sinne, wie es die Gegner der Relativitätstheorie haben möchten, nämlich einen Umsturz des ganzen Gebäudes von ihnen zu erhoffen, sondern in dem Sinne, daß nun auch von *empirischer* Seite der Anstoß gegeben wird, die spezielle Wahl der Feldgleichungen $R_{ik}=0$ aufzugeben und nach neuen Möglichkeiten zu suchen, die RIEMANNsche Geometrie mit dem Problem der Gravitation, weitergehend aber auch mit dem Problem der Materie in Verbindung zu bringen.

Literaturverzeichnis.

1. ADAMS, W. S.: Proc. nat. Acad. Sci. U. S. A. 11, 382 (1925).
2. CARTAN, E.: Math. Ann. 102, 698 (1930).
3. EDDINGTON, A. S.: Proc. roy. Soc. Lond. (A) 99, 104 (1921).
4. EINSTEIN, A.: Ann. Physik 35, 898 (1911).
5. — Berl. Ber. 1927, 23, 26.
6. — Ebenda 1928, 217.
7. — Ebenda 1928, 224.
8. — Ebenda 1929, 2.
9. — Ebenda 1929, 156.
10. — Ebenda 1930, 18.
11. — Ebenda 1930, 401.
12. — Math. Ann. 102, 685 (1930).
13. — u. J. GROMMER: Berl. Ber. 1927, 2.
14. — u. W. MAYER: Ebenda 1930, 110.
15. FOCK, V.: Z. Physik 39, 226 (1926).

16. FREUNDLICH, E. F.: Die Naturwiss. 18, 313 (1930).
17. — Ebenda 18, 513 (1930).
18. FÜRTH, R.: Z. Physik 57, 429 (1929).
19. JOHN, ST.: Astrophys. J. 67, 195 (1928).
20. KALUZA, TH.: Berl. Ber. 1921, 966.
21. KIENLE, H.: Erg. exakt. Naturwiss. 3, 55 (1924).
22. KLEIN, O.: Z. Physik 37, 895 (1926).
23. KRUSE, K.: Die Naturwiss. 17, 130 (1929).
24. LANCZOS, C.: Z. Physik 59, 514 (1930).
25. PLANCK, M.: Das Weltbild der neuen Physik, 25 S. 2. Aufl. Leipzig: Johann Ambrosius Barth 1929.
26. — Positivismus und reale Außenwelt, 35 S. Leipzig: Akadem. Verlagsges. m. b. H. 1931.
27. REICHENBACH, H.: Z. Physik 53, 683 (1929).
28. THIRRING, H.: Erg. exakt. Naturwiss. 1, 26 (1922).
29. WEITZENBÖCK, R.: Berl. Ber. 1928, 466.

Die dynamische Theorie der Röntgenstrahlinterferenzen in neuer Form.

Von M. v. LAUE, Berlin.

Mit 4 Abbildungen.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
§ 1. Die dynamische Grundgleichung	137
§ 2. Annäherungen in der Lösung der Grundgleichung (I)	141
§ 3. Die einfachsten Beispiele für nichtabsorbierende Kristalle	144
§ 4. Untersuchung über die Realität der Dispersionsfläche	149
§ 5. Die Reflexion von Röntgenstrahlen an der Grenze nichtabsorbierender Kristalle	153

EWALDS dynamische Theorie der Röntgenstrahlinterferenzen¹ gehört nach unserer Ansicht auf alle Zeiten zu den Meisterwerken der mathematischen Physik. Sie bewältigte mit glänzenden Methoden ein zunächst schier unlösbares Problem, rechtfertigte eigentlich erst die elementare, rein auf Phasenzusammensetzung beruhende Theorie, indem sie deren Unzulänglichkeiten quantitativ abzuschätzen lehrte, zeigte ihre innere Verbundenheit mit der optischen Dispersionstheorie und sagte dabei Abweichungen von den Ergebnissen der älteren Theorie voraus, die wenige Jahre später für die vollständige Deutung der Beobachtungen HJALMAR^s sowie für eine exakte Messung der Wellenlängen unentbehrlich wurden. Aber wir glauben aussprechen zu dürfen, daß auch unter denen, die ihre Resultate oft benutzen, nicht allzu viele sie wirklich durchgearbeitet haben. Denn jene glänzenden mathematischen Methoden waren nicht nur schwierig zu finden, sie bereiten in manchen Teilen auch dem Leser Schwierigkeiten. Daran hat auch die Neubearbeitung durch WALLER² nicht viel geändert, welche im übrigen das Verdienst besitzt, zuerst Gitter mit Basis in die Rechnung einbezogen zu haben. Der Zweck der folgenden Seiten ist, der Theorie eine leichter verständliche Form zu geben. Daß wir trotz weitgehenden Verzichtes auf neue Ergebnisse die neue Form veröffentlichen, scheint uns durch die Wichtigkeit der Sache gerechtfertigt; ebenso, daß wir, um dem Leser das Zurückgreifen auf die genannten Arbeiten zu erleichtern, die geometrische Diskussion EWALDS nochmals zum Abdruck bringen, obwohl wir an ihr fast nichts zu ändern brauchen.

¹ EWALD, P. P.: Ann. Physik 54, 519, 557 (1917); Z. Physik 2, 332 (1920); 30, 1 (1924).

² WALLER, J.: Uppsala Universitets Arsskrift 1925.

EWALD und WALLER benutzen die Vorstellung von Dipolen, welche in den Gitterpunkten oder daneben auch in einigen anderen Punkten der Gitterzelle sitzen¹, während der Zwischenraum leer ist. Die neuere Entwicklung der Atomtheorie führt aber zu der Vorstellung, daß die Elektronenladungen die ganze Zelle ziemlich lückenlos erfüllen, und die schönen Messungen von W. L. BRAGG², JAMES und BOSANQUET oder z. B. von JAMES, WALLER und HARTREE³ beweisen, daß diese Vorstellung den Intensitätsmessungen an Röntgenstrahlen in der Tat weit besser entspricht als die ältere. Darum werden auch wir uns dieser Anschauung bedienen. *Wir setzen also voraus, daß die negativen Ladungen überall eine gewisse Dichte haben, daß sie sich aber unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes verschieben, also Dichteänderungen erfahren.* Diese Verschiebungen setzen wir als zur Feldstärke proportional an, wobei der Proportionalitätsfaktor sich wie für freie Elektronen nach der Korpuskulartheorie berechnet, sofern wir von der Bindung der Elektronen an die Atome absehen dürfen, was für gewisse große Schwingungszahlen gewiß gerechtfertigt ist⁴. Wir brauchen aber die Frage, wie dieser Faktor zu berechnen ist, gar nicht zu erörtern. Vielmehr ist unser Rechnungsschema elastisch genug, um sich noch allen Möglichkeiten anzupassen. Wir beabsichtigen, die MAXWELLSchen Gleichungen ganz direkt für einen Körper mit derartig verteilten negativen Ladungen zu lösen. Wir vermeiden dabei die schwierigen Summationen, welche EWALD und seine Nachfolger für die Berechnung der retardierten Gitterpotentiale nötig hatten.

Die Durchführung dieses Planes erleichtert nun der folgende Gedanke. Die positiven Ladungen, gebunden an die Atomkerne, nehmen wegen deren großer Masse an der Streuung der elektrischen Wellenstrahlungen gar nicht teil. Infolgedessen dürfen wir die Fiktion einführen, als wären sie nicht in den fast punktförmigen Atomkernen konzentriert, sondern irgendwie anders verteilt, sofern wir nur daran festhalten, daß sie von der Welle nicht in Bewegung zu setzen sind. *Wir wollen die positiven Ladungen so verteilt denken, daß sie, solange kein störendes Feld vorhanden ist, die negativen Ladungen überall genau kompensieren.* Ein Feld ruft dann in jedem Raumpunkt eine zur Feldstärke proportionale elektrische Polarisierung hervor, deren Stärke, abgesehen von der Feldstärke, durch einen von Ort zu Ort wechselnden Proportionalitätsfaktor gegeben ist. Ein solcher fingierter Körper hat also eine räumlich veränderliche Dielektrizitätskonstante. Im wirklichen Körper mit seinen

¹ EWALD, P. P.: Physik. Z. 26, 29 (1925).

² BRAGG, W. L., JAMES, R. W., BOSANQUET, C. H.: Philosophic. Mag. 41, 309 (1921).

³ JAMES, R. W., WALLER, J. u. D. R. HARTREE: Proc. roy. Soc. 118, 334 (1928).

⁴ Vgl. z. B. WALLER, J.: Physik. Z. 30, 518 (1929).

in den Atomkernen zusammengeballten positiven Ladungen ist das elektromagnetische Wellenfeld genau das gleiche, während beide Körper sich freilich elektrostatisch unterscheiden; doch das kommt für unsere Zwecke nicht in Betracht¹.

Ein Punkt könnte Bedenken erregen. Die Beweglichkeit der negativen und die Unbeweglichkeit der positiven, nach unserer Fiktion räumlich verteilten Ladungen, muß bei Störung durch die Welle zur Folge haben, daß beide Ladungen sich nicht mehr genau kompensieren, daß also Raumladungen auftreten. Von diesen haben wir bisher nicht gesprochen und werden dies auch in der Folge nicht tun. Wir haben das aber auch nicht nötig, weil sich diese Ladungen von selbst aus der Divergenz des die Polarisation pro Volumeneinheit darstellenden Vektors ergeben, wie ja in der MAXWELLSchen Theorie hinlänglich bekannt². Wir brauchen sie neben der Polarisation nicht gesondert in Rechnung zu setzen. *Unsere Fiktion bewirkt, daß wir mit der MAXWELLSchen Theorie für ruhende Körper auskommen*, denn — um es zu wiederholen — jede Aussage über die Änderung der negativen Ladungen unter dem Einfluß des Feldes läßt sich — hinreichende Kleinheit dieser Störung vorausgesetzt — in eine Aussage über die Dielektrizitätskonstante des fingierten Körpers verwandeln.

Ein ähnliches Problem — die Ermittlung eines elektrischen Wellenfeldes in einem Körper mit periodischer Dielektrizitätskonstante — hat nun schon LOHR³ behandelt. Aber seine Ausführungen beruhen auf der JAUMANNschen Kontinuitätsphysik, deren Begriffe in die MAXWELLSche Theorie zu übertragen vielleicht möglich, aber gewiß nicht einfach ist. Zweifellos hat LOHRs Theorie mit dem folgenden viel gemeinsam, handelt es sich doch auch bei ihm um lineare partielle Differentialgleichungen mit dreifach periodischem Koeffizienten. Und LOHR weist ja auch immer wieder auf die Übereinstimmung seiner Rechnung mit EWALDs Theorie hin. Wir fürchten aber, daß nicht viele Physiker und Kristallographen es fertig bringen, die erforderliche Umdeutung in allen Einzelheiten durchzuführen. Deswegen liegt in den Arbeiten LOHRs doch wohl kein Grund, unsere Form der Theorie nicht zu veröffentlichen.

Das elektrische Feld kennzeichnen wir durch die elektrische Verschiebung \mathfrak{D} und die magnetische Feldstärke \mathfrak{H} ; die fingierte Dielektrizitätskonstante ε ist entsprechend der Gittertheorie eine dreifach periodische Funktion des Ortes. Wir werden aber nicht ε selbst als dreifache

¹ Man kann auch unbedenklich dem wirklichen Körper dieselbe Dielektrizitätskonstante zuschreiben, wie dem fingierten; es kommt nur die feste Raumladung hinzu.

² Die Quantentheorie behält für elektrische Raumdichte und elektrischen Strom die Kontinuitätsgleichung bei, so daß jeder Dichteänderung eine Verschiebung von Ladungen entspricht.

³ LOHR, E: Sitzgsber. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturwiss. Kl. 133 (2a) 517 (1924).

FOURIER-Reihe darstellen, sondern, da wir uns für die Polarisation $\left(\mathbf{1} - \frac{\mathbf{1}}{\varepsilon}\right) \mathfrak{D}$ interessieren, den hier auftretenden Faktor $\psi = \mathbf{1} - \frac{\mathbf{1}}{\varepsilon}$. Verstehen wir unter a_1, a_2, a_3 primitive Translationen des Gitters, unter b_1, b_2, b_3 die zugehörigen Grundvektoren des reziproken Gitters, so setzen wir also¹

$$\mathbf{1} - \frac{\mathbf{1}}{\varepsilon} = \psi = \sum \psi_m e^{-j(b_m r)} \left(b_m = \sum_{\alpha=1}^3 m_\alpha \cdot b_\alpha, j = 2\pi \sqrt{-\mathbf{1}} \right). \quad (1)$$

Dabei ist r der Radiusvektor von einem beliebigen Gitterpunkt zum Aufpunkt. Geht man von diesem zu dem Punkt

$$r + \sum_{\alpha=1}^3 l_\alpha a_\alpha \quad (l_\alpha \text{ ganzzahlig})$$

über, so ändert sich der Exponent von $e^{-j(b_m r)}$ wegen der Definitionen

$$(a_\alpha b_\beta) = \begin{cases} 0 & \text{wenn } \alpha \neq \beta \\ \mathbf{1} & \text{wenn } \alpha = \beta, \end{cases}$$

durch die man das reziproke Gitter einführt, um die ganze Zahl $\sum_{\alpha} l_\alpha m_\alpha$, multipliziert mit $j = 2\pi i$; die e -Funktion also bleibt unverändert. Deswegen ist jedes Glied der dreifachen Summe periodisch mit den drei Perioden a_1, a_2, a_3 .

Die FOURIER-Koeffizienten berechnen sich wie üblich aus den Integraldarstellungen:

$$\psi_m = \frac{\mathbf{1}}{(a_1 a_2 a_3)} \int \psi e^{j(b_m r)} dv. \quad (2)$$

Die Raumintegration ist über die Gitterzelle auszudehnen, deren Inhalt $(a_1 a_2 a_3)$ im Nenner dieser Formel steht. Ist ε überall reell, was — wie immer bei optischen Problemen — Fehlen jeglicher Absorption bedeutet, so gilt dasselbe für ψ und deswegen sind ψ_m und ψ_{-m} konjugiert komplex. Hat weiter ψ überall dasselbe Vorzeichen (es kommt, da erfahrungsgemäß und nach der klassischen Dispersionstheorie der Brechungsindex für Röntgenstrahlen kleiner als $\mathbf{1}$ ist, nur das negative Vorzeichen in Betracht), so gelten die Ungleichungen

$$\left| \int \psi \frac{\cos}{\sin} (2\pi (b_m r)) dv \right| \leq \left| \int \psi dv \right|$$

also

$$\psi_m \psi_{-m} = \left(\int \psi \cos (2\pi (b_m r)) dv \right)^2 + \left(\int \psi \sin (2\pi (b_m r)) dv \right)^2 \leq 2 \psi_0^2. \quad (3)$$

Sobald aber Absorption stattfindet, unterscheiden sich ψ_m und ψ_{-m} auch im absoluten Wert, weil dann ψ komplex ist.

¹ In jedem Glied dieser dreifachen Fourier-Reihe soll der Index m die drei Indices m_1, m_2, m_3 repräsentieren. Insbesondere soll 0 als Index bedeuten, daß alle drei Indices gleich Null sind.

Zur EWALDSchen Darstellungsart kommen wir zurück, wenn wir ε überall gleich 1 annehmen (also $\psi = 0$), mit Ausnahme der Gitterpunkte. Da in diesen

$$e^{j(b_m r)} = 1 \tag{3 a}$$

ist, wird dann für alle Indizes m

$$\psi_m = \psi_0. \tag{4}$$

Jede unserer Formeln muß in die entsprechende bei EWALD übergehen, sofern wir diese Gleichsetzung vollziehen.

Im allgemeinen aber ist ψ_m der Strukturfaktor für das Interferenzmaximum m_1, m_2, m_3 . Das erkennt man nach (2) leicht durch Grenzübergang von der üblichen, für einzelne Streuzentren geltenden Form dieses Faktors, denn die Grössen ψ der elementaren Theorie messen die Polarisierbarkeit¹. Zudem wird es noch im folgenden bewiesen. Was die Versuche von W. L. BRAGG, JAMES und BOSANQUET u. a. ergeben, ist infolgedessen zunächst die Funktion ψ . Nur insofern man diese der Dichte der negativen Ladungen mit einem *konstanten* Faktor proportional setzen darf, bestimmen diese Messungen die Ladungsverteilung.

In § 1 werden wir vorübergehend nicht die FOURIER-Entwicklung für $1 - \frac{1}{\varepsilon}$, sondern die für $-\frac{1}{\varepsilon}$ brauchen:

$$-\frac{1}{\varepsilon} = \sum \psi'_m e^{-j(b_m r)} \tag{5}$$

Es ist dann

$$\text{wenn nicht } m_1 = m_2 = m_3 = 0; \text{ aber } \left. \begin{array}{l} \psi'_m = \psi_m, \\ \psi'_0 = \psi_0 - 1. \end{array} \right\} \tag{6}$$

§ 1. Die dynamische Grundgleichung.

Die MAXWELLSchen Gleichungen für unser fingiertes Medium lauten:

$$\text{rot } \mathfrak{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{D}}{\partial t} \qquad \text{rot } \left(\frac{\mathfrak{D}}{\varepsilon} \right) = - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t} \tag{7}$$

Die beiden Divergenzgleichungen

$$\text{div } \mathfrak{D} = 0 \qquad \text{div } \mathfrak{H} = 0$$

ergeben sich für Schwingungen als Folgerungen hieraus, brauchen also nicht explizit berücksichtigt zu werden. Es handelt sich um monochromatische Schwingungen der Schwingungszahl ν . Wir suchen die Lösung in der Form

¹ Für diskrete Streuzentren ist $\sum_a \psi_a e^{j(b_m r_a)}$ der Strukturfaktor des Interferenzpunktes m . Den Zusammenhang zwischen gewissen FOURIER-Koeffizienten und dem Strukturfaktor hat zuerst wohl W. H. BRAGG: Trans. roy. Soc. Lond. 215, 253 (1915) angedeutet.

$$\begin{aligned}\mathfrak{D} &= e^{j\nu t} \sum_m \mathfrak{D}_m e^{-j(\mathfrak{R}_m \mathbf{r})} \\ \mathfrak{S} &= e^{j\nu t} \sum_m \mathfrak{S}_m e^{-j(\mathfrak{R}_m \mathbf{r})}\end{aligned}\quad (8)$$

wobei

$$\mathfrak{R}_m = \mathfrak{R}_0 + \mathfrak{b}_m = \mathfrak{R}_0 + \sum m_\alpha b_\alpha \quad (9)$$

sein soll.

Man erkennt in jedem Glied dieser dreifachen Summen die Darstellung einer ebenen Welle, welche in der Richtung des Ausbreitungsvektors \mathfrak{R}_m mit der Phasengeschwindigkeit

$$\begin{aligned}v &= \frac{\nu}{|\mathfrak{R}_m|} \\ n &= \frac{c}{v} = \frac{c}{\nu} |\mathfrak{R}_m|\end{aligned}\quad (10)$$

der Brechungsindex dieser Welle ist. Alle diese Richtungen und Geschwindigkeiten sind durch Gleichung (9) miteinander verknüpft. Dabei ist aber \mathfrak{R}_0 ein nach Richtung und Betrag noch verfügbarer Vektor. Wir werden, indem wir die Berechtigung unseres Ansatzes nachzuweisen suchen, gerade Aussagen über diesen Vektor bekommen.

Man erkennt in diesem Ansatz sofort die Übereinstimmung mit der EWALDSchen Theorie, welche den HERTZschen Vektor des Wellenfeldes ebenfalls als Summe über eine (im Prinzip) unendlich große Zahl ebener Wellen darstellt und die Ausbreitungsvektoren \mathfrak{R}_m mittels der Gleichung (9) verknüpft.

Nach dem Ansatz (8) ist nun

$$\text{rot } \mathfrak{S} = j \sum [\mathfrak{S}_m \mathfrak{R}_m] e^{-j(\mathfrak{R}_m \mathbf{r})}, \quad \frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{D}}{\partial t} = \frac{j\nu}{c} \sum \mathfrak{D}_m e^{-j(\mathfrak{R}_m \mathbf{r})}.$$

Setzt man beide Ausdrücke entsprechend der ersten MAXWELLSchen Gleichung einander gleich, so erhält man nach Weghebung des gemeinsamen Faktors $e^{-j(\mathfrak{R}_0 \mathbf{r})}$ die Gleichsetzung zweier FOURIER-Reihen. Da diese identisch im Ortsvektor übereinstimmen sollen, müssen entsprechende Glieder einander gleich sein; und dies erfordert, daß

$$k \mathfrak{D}_m = [\mathfrak{S}_m \mathfrak{R}_m] \quad (11)$$

ist. Dabei ist $k = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$ das Reziproke der Vakuumwellenlänge λ .

Weiter ist nach dem Ansatz (8) im Hinblick auf (5)

$$\frac{\mathfrak{D}}{\varepsilon} = - \sum_q \sum_p \psi'_p \mathfrak{D}_q e^{-j(\mathfrak{R}_q + \mathfrak{b}_p \cdot \mathbf{r})}.$$

Nach (9) ist dabei

$$\mathfrak{R}_q + \mathfrak{b}_p = \mathfrak{R}_{p+q}.$$

Da die Summationsgrenzen von $-\infty$ bis $+\infty$ laufen, kann man ohne weiteres $p+q=m$ als Summationsindex neben q einführen:

$$\frac{\mathfrak{D}}{\varepsilon} = - \sum_m \sum_q \psi'_{m-q} \mathfrak{D}_q e^{-j(\mathfrak{R}_m \mathbf{r})}.$$

Man schließt dann, wie oben, auf die Darstellungen:

$$\begin{aligned} \operatorname{rot} \frac{\mathfrak{D}}{\varepsilon} &= j \sum_m \left[\mathfrak{R}_m, \sum_q \psi'_{m-q} \mathfrak{D}_q \right] e^{-j(\mathfrak{R}_m \mathfrak{r})}. \\ -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t} &= j \frac{\nu}{c} \sum_m \mathfrak{H}_m e^{-j(\mathfrak{R}_m \mathfrak{r})}. \end{aligned}$$

Nach der zweiten MAXWELLSchen Gleichung müssen beide Reihen identisch in \mathfrak{r} übereinstimmen. Daher sind entsprechende Glieder einander gleich:

$$k \mathfrak{H}_m = - \sum_q \psi'_{m-q} [\mathfrak{R}_m \mathfrak{D}_q]. \quad (12)$$

Elimination der \mathfrak{H}_m aus (11) gemäß dieser Gleichung ergibt:

$$k^2 \mathfrak{D}_m = \sum_q \psi'_{m-q} [\mathfrak{R}_m [\mathfrak{R}_m \mathfrak{D}_q]].$$

Die Rechnungsregel

$$[\mathfrak{A}[\mathfrak{B}\mathfrak{C}]] = \mathfrak{B}(\mathfrak{A}\mathfrak{C}) - \mathfrak{C}(\mathfrak{A}\mathfrak{B})$$

zeigt aber, daß

$$-[\mathfrak{R}_m [\mathfrak{R}_m \mathfrak{D}_q]] = (\mathfrak{D}_q \mathfrak{R}_m^2 - \mathfrak{R}_m (\mathfrak{R}_m \mathfrak{D}_q)) = \mathfrak{R}_m^2 (\mathfrak{D}_q - \mathfrak{R}_m \frac{(\mathfrak{R}_m \mathfrak{D}_q)}{\mathfrak{R}_m^2})$$

gleich \mathfrak{R}_m^2 mal der zu \mathfrak{R}_m senkrechten Komponente von \mathfrak{D}_q ist; wir nennen diese $\mathfrak{D}_{q[m]}$. Folglich:

$$k^2 \mathfrak{D}_m = - \mathfrak{R}_m^2 \sum_q \psi'_{m-q} \mathfrak{D}_{q[m]}.$$

Ersetzt man nun noch nach (5) die ψ'_m durch die ψ_m , so hat man die *dynamische Grundgleichung* vor sich:

$$\frac{\mathfrak{R}_m^2 - k^2}{\mathfrak{R}_m^2} \mathfrak{D}_m = \sum_q \psi_{m-q} \mathfrak{D}_{q[m]}. \quad (I)$$

Sind alle hierin enthaltenen Beziehungen erfüllt, so genügt Ansatz (8) den MAXWELLSchen Gleichungen¹.

¹ Man kann eine ganz ähnliche Rechnung, wie im Text für das Raumgitter, für ganz beliebig verteilte Elektronenladungen anstellen. Man braucht nur statt der FOURIER-Reihe (1) das FOURIER-Integral hinzuschreiben, das entsteht, wenn die drei Parameter m nicht mehr ganzzahlig sind, sondern sich kontinuierlich ändern. Auch den Ansatz (8) wird man dann in die Integraldarstellung umschreiben, wobei aber Gleichung (9) formal unverändert bleibt. Dann verläuft die Rechnung wie im Text. Ihr Ergebnis unterscheidet sich von (I) nur dadurch, daß auch hier die (dreifache) Summe durch ein (dreifaches) Integral ersetzt ist.

Zum Raumgitter gelangen wir zurück durch die Annahme, daß von den FOURIER-Koeffizienten ψ_m , mit ihren zunächst stetig veränderlichen Indices nur die von Null verschieden sind, bei der die drei Indices ganzzahlig werden. Sind aber die Differenzen $m-q$ in der verallgemeinerten Gleichung (I) ganzzahlig, so kommt man, wie man leicht sieht, gerade zu der obigen Darstellung zurück. Dies beweist, worauf mich Herr F. MÖGLICH aufmerksam machte, die *Notwendigkeit* des Ansatzes (8) für Raumgitter.

Man erkennt aber an der Integraldarstellung, daß jede Abweichung von der Periodizität des Raumgitters unregelmäßige Streustrahlung hervorruft. Nur im ganz ungestörten Gitter fällt diese fort.

Wir können schon hier den Nachweis führen, daß unsere Darstellung sich mit EWALDS Theorie vollständig deckt, sobald wir, wie in der Einleitung begründet, alle ψ_m gleich ψ_0 setzen. In diesem Falle folgt nämlich aus (13)

$$\mathfrak{D} = e^{j\nu t} \sum_m \mathfrak{D}_m e^{-j(\mathfrak{R}_m \nu)} = \psi_0 e^{j\nu t} \sum_m \left(\frac{\mathfrak{R}_m^2}{\mathfrak{R}_m^2 - k^2} \sum_q \mathfrak{D}_{q[m]} \right) e^{-j(\mathfrak{R}_m \nu)}.$$

Für die Gitterpunkte sind nach (3a) alle Exponentialfunktionen $e^{-j(\mathfrak{R}_m \nu)}$, unabhängig von den Indizes m , einander gleich. Folglich dürfen wir $\mathfrak{D}_{q[m]}$ statt mit $e^{(\mathfrak{R}_m \nu)}$ mit $e^{-j(\mathfrak{R}_q \nu)}$ multiplizieren, *sofern wir die letzte Gleichung auf Gitterpunkte anwenden*. Nehmen wir dann zur \sum_q noch den Faktor $e^{j\nu t}$ hinzu, so finden wir:

$$\mathfrak{D} = \psi_0 \sum_m \frac{\mathfrak{R}_m^2}{\mathfrak{R}_m^2 - k^2} \mathfrak{D}_{[m]}.$$

Diese Beziehung aber stimmt formal überein mit der EWALDSchen Grundgleichung¹, „in deren Lösung das ganze Problem gipfelt“, nämlich mit:

$$\mathfrak{b} = \frac{1}{\Omega} \sum \frac{1}{\varepsilon_m} \mathfrak{b}_{[m]}.$$

Nur müssen wir, wie er

$$|\mathfrak{R}_m| = k(1 + \varepsilon_m) \quad (13)$$

setzen und die Quadrate der kleinen Größen ε_m vernachlässigen; weiter ist

$$\psi_0 = \frac{2}{\Omega} \quad (14)$$

zu setzen, und unter Integration über den unendlich kleinen Raum um einen Gitterpunkt, in welchem ε nicht 1 ist, EWALDS Vektor \mathfrak{b} durch

$$\mathfrak{b} = \int \left(1 - \frac{1}{\varepsilon} \right) \mathfrak{D} dV$$

zu definieren. Dabei wird \mathfrak{b} wie bei EWALD ein Maß für das elektrische Moment in den Gitterpunkten.

EWALDS Grundgleichung sagt physikalisch aus, daß jeder seiner Dipole vom Feld die Anregung erfährt, die er zur Ausführung der das Feld bestimmenden Schwingung braucht. Wir haben diese Aussage durch Einführung einer Dielektrizitätskonstante in Rechnung gesetzt. Denn die mit ihrer Hilfe auszudrückende Proportionalität zwischen Polarisation und Feldstärke enthält ja die ganze Dynamik der Ladungsträger. Da wir von dieser Dielektrizitätskonstante zwangsweise zu unserer Grundgleichung (I) geführt wurden, sind in der Tat beide Grundgleichungen wesensgleich, abgesehen von der etwas größeren Allgemeinheit der unseren.

¹ loc. cit. Ann. Physik 54, 543 (1917); Gleichung (14).

großen Zahl der \mathfrak{R}_m . Die Zahl der danach in Betracht kommenden Strahlen sei N , den Strahl \mathfrak{R}_0 inbegriffen.

Wir setzen in (I) alle anderen \mathfrak{D}_m gleich Null; dadurch wird die Zahl der Gleichungen (I) sowie die der Unbekannten \mathfrak{D}_m endlich, und man kann die altbekannten Methoden zur Lösung homogener linearer Gleichungen anwenden. Wir sprechen in diesem Fall von den „reduzierten Grundgleichungen“.

Im allgemeinen ist jede Vektorgleichung mit drei algebraischen Gleichungen für die Komponenten identisch. Aber hier wissen wir aus (11), daß jeder Vektor \mathfrak{D}_m auf \mathfrak{R}_m senkrecht steht. Es sind also nur die beiden zu \mathfrak{R}_m senkrechten Komponenten von ihm zu ermitteln. Daher ist die Zahl der reduzierten Gleichungen (I) und die der Unbekannten nur gleich $2N$.

Lösbarkeitsbedingung für ein System homogener linearer Gleichungen ist, daß die Determinante ihrer Koeffizienten verschwindet. Im vorliegenden Fall enthält die Determinante alle $|\mathfrak{R}_m|$; und diese lassen sich gemäß (9) auf $|\mathfrak{R}_0 + b_m|$ zurückführen. Geben wir also die Richtung von \mathfrak{R}_0 vor, so enthält die Determinantengleichung als einzige Unbekannte den Betrag

$$|\mathfrak{R}_0| = k(1 + \varepsilon_0),$$

oder auch den *Anregungsfehler* ε_0 des Strahles \mathfrak{R}_0 . Alle $|\mathfrak{R}_m|$ hängen von ε_0 linear ab, wie wir am Ende dieses Paragraphen noch zeigen werden. Tragen wir in Abb. 1 von O aus den Vektor $-\mathfrak{R}_0$ ein, wie er sich aus der Determinantengleichung ergibt, so liegt dessen Endpunkt in dem P benachbarten Punkt A , dem „Anregungspunkt“, und zwar gibt es, da die Gleichung für ε_0 vom Grad $2N$ ist, $2N$ solcher Anregungspunkte auf dem genannten Strahl OP . Wir unterscheiden sie durch obere Indizes A^r ($r=1, 2, \dots, 2N$). Wählen wir einen von ihnen aus, so gibt dessen Lage die Beträge für alle Vektoren \mathfrak{R}_m , also die Phasengeschwindigkeiten dieser Strahlen. Der durch (13) eingeführte Anregungsfehler ε_m gibt dann den Abstand $k\varepsilon_m$ des zugehörigen Gitterpunktes m von der „Anregungskugel“ an, die um den Anregungspunkt mit dem Radius k zu schlagen ist. Jedem Punkt A^r entspricht, wenn wir nunmehr die Verhältnisse der je zwei Komponenten der \mathfrak{D}_m aus (I) entnehmen, ein im Raumgitter mögliches Wellenfeld. Im allgemeinen bekommen wir also bei vorgegebener Richtung von \mathfrak{R}_0 $2N$ mögliche Wellenfelder. Sie werden sich unterscheiden in den Stärke- und Phasenbeziehungen zwischen den Strahlen sowie in dem Polarisationszustand des einzelnen Strahles.

Dieses Verfahren beseitigt die Sonderstellung des Strahles \mathfrak{R}_0 , wenigstens was seine Intensität anbelangt; er kann sich bei Auflösung der reduzierten Grundgleichungen als schwächer erweisen als andere. Er behält eine Sonderrolle nur noch hinsichtlich seiner, als genau bekannt

vorausgesetzten Richtung. Aber auch diese Bevorzugung wollen wir nunmehr beseitigen.

Verändern wir nämlich die Richtung \mathfrak{R}_0 , wenngleich so wenig, daß die bisher in Betracht gezogenen Gitterpunkte m die allein in Betracht kommenden bleiben, so beschreibt jeder der Anregungspunkte A^r eine Fläche. Die Gesamtheit dieser $2N$ Flächen fassen wir unter dem Begriff „*Dispersionsfläche*“ zusammen; der Name soll sagen, daß man die Brechungsindizes, d. h. die Phasengeschwindigkeiten für alle Wellen \mathfrak{R}_m kennt, sobald man einen Anregungspunkt A auf ihr gewählt hat, und daß dieser Brechungsindex dem Abstand des zugehörigen Gitterpunktes von A proportional ist¹. Die Dispersionsfläche hat im allgemeinen $2N$ Schalen; doch können von diesen auch mehrere in einzelnen Punkten oder überhaupt zusammenfallen.

Im Kristall mögliche Wellenfelder sind somit charakterisiert durch die Angabe der N Gitterpunkte des reziproken Gitters, die den in Betracht zu ziehenden Wellen \mathfrak{R}_m entsprechen, und durch die $2N$ Schalen der Dispersionsfläche.

Diese anschauliche Konstruktion setzt natürlich voraus, daß die Determinantengleichung für ε_0 zu $2N$ reellen Wurzeln führt. Das wird bei absorbierenden Kristallen nicht der Fall sein, da dann die ψ_m beliebige komplexe Werte haben. Daß für nichtabsorbierende Körper trotz der komplexen Koeffizienten ψ_m meist $2N$ reelle Wurzeln da sind, wird § 4 zeigen. Aber auch, wenn sich auf diese Art $2N$ reelle Schalen für die Dispersionsfläche ergeben, können besondere Bedingungen im Einzelfall hindern, einen reellen Punkt dieser Fläche als Anregungspunkt zu wählen (§ 5), so daß der Vektor \mathfrak{R}_0 einen imaginären Anteil erhält. Setzt man aber

$$\mathfrak{R}_0 = \mathfrak{R}_0^{(1)} + i \mathfrak{R}_0^{(2)},$$

so lehrt Gleichung (9), daß alle \mathfrak{R}_m denselben imaginären Bestandteil $\mathfrak{R}^{(2)}$ haben. Da dann die in (8) auftretenden Exponentialfunktionen alle den gemeinsamen Faktor

$$e^{+2\pi(\mathfrak{R}^{(2)}\mathbf{r})}$$

erhalten, klingen alle auftretenden inhomogenen Wellen in der gleichen Richtung ($-\mathfrak{R}^{(2)}$) und in gleichem Maße ab.

Wir wollen nun noch den Zusammenhang zwischen dem Anregungsfehler ε_m des Strahles \mathfrak{R}_m mit dem Anregungsfehler ε_0 angeben, auf den wir schon hingewiesen haben. Der Gitterpunkt m in Abb. 1 habe von der um P geschlagenen Ausbreitungskugel den Abstand $k\alpha_m$. Verschieben wir nun die Kugel bei konstantem Radius um die Strecke PA , so daß sie zur Anregungskugel wird, so kommt zu diesem Abstand noch die Projektion von PA auf die Richtung Pm hinzu. Folglich ist der Abstand des Punktes m von der Anregungskugel

¹ Siehe Gleichung (10).

$$k\varepsilon_m = k\alpha_m + k\varepsilon_o \cos(\mathfrak{R}_m \mathfrak{R}_o);$$

oder:

$$\varepsilon_m = \alpha_m + \varepsilon_o \cos(\mathfrak{R}_m \mathfrak{R}_o). \quad (14a)$$

Dasselbe schließt man auch rechnerisch aus Gleichung (9). Denn danach ist für jede Veränderung von \mathfrak{R}_o :

$$d\mathfrak{R}_m = d\mathfrak{R}_o,$$

also

$$d(\mathfrak{R}_m^2) = 2(\mathfrak{R}_m d\mathfrak{R}_o).$$

Andererseits ist, wenn wir die Veränderungen $d\mathfrak{R}_o$ durch Übergang von P zu A hervorbringen

$$d(\mathfrak{R}_m^2) = 2k^2(\varepsilon_m - \alpha_m), \quad d\mathfrak{R}_o = \varepsilon_o \mathfrak{R}_o;$$

und so gelangt man wiederum zu Gleichung (14a). Diese kann in Hinblick auf (13) dazu dienen, die Determinantengleichung auch formal in eine Gleichung vom Grad $2N$ für ε_o zu verwandeln.

§ 3. Die einfachsten Beispiele für nichtabsorbierende Kristalle.

1. Ein einziger Strahl ist von Bedeutung. Die reduzierte Grundgleichung lautet dann einfach

$$\mathfrak{D}_o(\mathfrak{R}_o^2(1 - \psi_o) - k^2) = 0. \quad (15)$$

Aus ihr folgt:

$$\mathfrak{R}_o^2 = \frac{k^2}{1 - \psi_o};$$

oder nach (13) für den Anregungsfehler ε_o :

$$\varepsilon_o = \frac{1}{2}\psi_o;$$

oder nach (10) für den Brechungsindex n_o :

$$n_o = \frac{|\mathfrak{R}_o|}{k} = \frac{1}{\sqrt{1 - \psi_o}} = 1 + \frac{1}{2}\psi_o.$$

Da ψ_o gleich dem räumlichen Mittelwert $1 - \frac{1}{\varepsilon}$ ist, erhält man als Verallgemeinerung der berühmten MAXWELLSchen Beziehung zwischen Brechungsindex und Dielektrizitätskonstante:

$$n_o = \sqrt{\frac{1}{\varepsilon - 1}}.$$

Die Dispersionsfläche ist hier die Kugel vom Radius $|\mathfrak{R}_o|$. Sie ist doppelt zu zählen, da nach § 2 diese Fläche zweischalig sein sollte. Da man aber in diesem Fall für die beiden Komponenten, die \mathfrak{D}_o in der Ebene senkrecht zu \mathfrak{R}_o hat, dieselbe Grundgleichung [nämlich (15)] erhält, so liegt hier in der Tat der schon als möglich angekündigte Fall des Zusammenfallens zweier Schalen vor.

Da $n_o - 1 = \frac{1}{2} \psi_o$ von der Größenordnung 10^{-6} ist, sind alle ψ_m , aber auch alle vorkommenden Werte des Anregungsfehlers ε_o von dieser Größenordnung. Da bei Berücksichtigung mehrerer Strahlen der Strahl \mathfrak{R}_o nach § 2 keine Sonderstellung einnimmt, muß jeder Anregungsfehler ε_m von derselben Ordnung sein, und dies bedeutet nach (14a), daß auch die Größe α_m , welche den Abstand des Gitterpunktes m von der Ausbreitungskugel mißt, nicht wesentlich größer sein darf, sofern der Strahl noch für das Feld in Betracht kommt.

Bei kleinen Kristallstücken wird man unter Umständen von vornherein sagen können, daß ein Strahl bekannter Richtung, nämlich \mathfrak{R}_o , an Stärke weit überwiegt, wengleich noch andere auftreten. Dann wird man ihm die Phasengeschwindigkeit des einzelnen Strahles zuschreiben dürfen, also $|\mathfrak{R}_o| \doteq k \left(1 + \frac{1}{2} \psi_o \right)$ setzen und in Abb. 1 den Anregungspunkt A in entsprechendem Abstand von O wählen. Die reduzierten Grundgleichungen (I) lassen dann die weitere Vereinfachung zu, daß man in der rechts stehenden Summe nur das Glied mit \mathfrak{D}_o beibehält. Indem man dann noch nach (13) den Anregungsfehler ε_m einführt, also

$$\frac{\mathfrak{R}_m^2 - k^2}{\mathfrak{R}_m^2} = 2 \varepsilon_m$$

setzt, findet man:

$$\mathfrak{D}_m = \frac{\psi_m}{2 \varepsilon_m} \mathfrak{D}_o [m]. \tag{15a}$$

Nach dieser Gleichung sind die Intensitäten der Strahlen \mathfrak{R}_m umgekehrt proportional zu ihren Anregungsfehlern ε_m . Diese müssen, da ψ_m im allgemeinen von der Größenordnung 10^{-6} ist, der Größenordnung nach etwa gleich 10^{-4} sein; sind sie größer, so wird $|\mathfrak{D}_m|^2$ unmerklich klein, sind sie kleiner, so versagt die Voraussetzung $\mathfrak{D}_o \gg \mathfrak{D}_m$. Halten sie sich aber in dieser Größenordnung, so kann man Abb. 1 zur Abschätzung der Intensitäten der verschiedenen \mathfrak{R}_m benutzen. Man sieht hier wohl am deutlichsten, wie die starre Interferenzbedingung der elementaren Theorie zwar nicht gerade für ungültig erklärt, aber doch in einem physikalischen Sinne gemildert wird.

Hier bewährt sich nun zum erstenmal die in der Einleitung angekündigte Deutung des FOURIER-Koeffizienten ψ_m als Strukturfaktor. Er ist in (15) nämlich der einzige Faktor, in welchem sich die Verteilung des Streuvermögens über die Zelle betätigt. Daß bei fehlender Absorption, wie oben ausgeführt,

$$|\psi_m| = |\psi_{-m}|$$

ist, enthält den FRIEDELschen Satz, demzufolge eine Vorzeichenumkehr der drei Indizes m_1, m_2, m_3 eines Strahles dessen Stärke nicht beeinflusst, sofern man auch die Richtung des Strahles \mathfrak{R}_o umkehrt. Das hat dann zur Folge, daß auch bei Kristallen, die selbst kein Symmetriezentrum

unter den Symmetrieelementen ihrer Klasse haben, für die Intensität der Röntgenstrahlinterferenzen ein solches Zentrum hinzukommt. (Für die Phasen der abgelenkten Strahlen gilt dies nicht; doch diese entziehen sich ja vorläufig der Beobachtung.) Das steht in voller Übereinstimmung mit älteren Ausführungen des Verfassers sowie EWALDS und HERMANN¹. Für absorbierende Kristalle entbehrt der Satz, wiewohl er sich empirisch ausnahmslos bestätigt hat, der theoretischen Grundlage.

Daß in (15a) vom Vektor \mathfrak{D}_0 nur die zu \mathfrak{R}_m senkrechte Komponente $\mathfrak{D}_{0[m]}$ auftritt, entspricht, wie wir nicht näher auszuführen brauchen, dem Polarisationsfaktor der elementaren Theorie.

2. Zwei Wellen kommen in Betracht, wir nennen sie \mathfrak{R}_0 und \mathfrak{R}_m . Dieser Fall ist deshalb so einfach, weil man von vornherein zwei ausgezeichnete Polarisationszustände bei ihm unterscheiden kann, nämlich

a) Die elektrische Verschiebung schwingt senkrecht zu beiden Strahlrichtungen.

b) Sie schwingt in dieser Ebene.

In beiden Fällen können wir in den reduzierten Grundgleichungen sofort die Komponenten der Vektoren \mathfrak{D}_0 , durch ihre absoluten Beträge D_0 , D_m ersetzen². Es gilt im Fall a):

$$\begin{aligned} \frac{\mathfrak{R}_0^2 - k^2}{\mathfrak{R}_0^2} D_0 &= \psi_0 D_0 + \psi_{-m} D_m \\ \frac{\mathfrak{R}_m^2 - k^2}{\mathfrak{R}_m^2} D_m &= \psi_0 D_m + \psi_m D_0, \end{aligned} \quad (16a)$$

im Fall b), indem wir unter Θ den Winkel zwischen den Strahlen verstehen:

$$\begin{aligned} \frac{\mathfrak{R}_0^2 - k^2}{\mathfrak{R}_0^2} D_0 &= \psi_0 D_0 + \psi_{-m} \cos \Theta D_m; \\ \frac{\mathfrak{R}_m^2 - k^2}{\mathfrak{R}_m^2} D_m &= \psi_0 D_0 + \psi_m \cos \Theta D_0. \end{aligned} \quad (16b)$$

Die beiden Fälle unterscheiden sich lediglich durch den Faktor $\cos \Theta$, welcher im Fall b) zu ψ_m und ψ_{-m} hinzutritt. Wir erörtern zunächst den Fall a).

Die Determinantengleichung lautet, sofern man nach (13) die Anregungsfehler ε_0 und ε_m einführt

$$\begin{vmatrix} 2\varepsilon_0 - \psi_0 & -\psi_{-m} \\ -\psi_m & 2\varepsilon_m - \psi_0 \end{vmatrix} = 0 \quad (17)$$

oder mit den Abkürzungen

$$\begin{aligned} \xi_0 &= k \left(\varepsilon_0 - \frac{1}{2} \psi_0 \right), \quad \xi_m = k \left(\varepsilon_m - \frac{1}{2} \psi_0 \right) \\ \xi_0 \xi_m &= \frac{1}{4} k^2 \psi_m \psi_{-m}. \end{aligned} \quad (17a)$$

¹ v. LAUE, M.: Ann. Physik 50, 433 (1916); EWALD, P. P. u. HERMANN, C.: Z. Kristallogr. 65, 251 (1927).

² $D = \sqrt{\mathfrak{D}_x^2 + \mathfrak{D}_y^2 + \mathfrak{D}_z^2}$ ist natürlich, wie die Komponenten selbst, eine komplexe Größe.

Nun denken wir uns um die Punkte O und m im Raum des reziproken Gitters die Kugeln K_o und K_m mit dem Radius $k \left(1 + \frac{1}{2} \psi_o \right)$ geschlagen. ξ_o gibt den senkrechten Abstand von der ersteren Kugel für den Anregungspunkt, der durch ε_o und ε_m bestimmt werden soll, die zweite Klammer den Abstand von der zweiten Kugel. Wir wissen, daß wir nur solche Punkte zu betrachten brauchen, welche von O und m nahe gleiche Abstände haben, und daß es genügt, die Verhältnisse in einer durch O und m gehenden beliebigen Ebene zu untersuchen (Abb. 2 und 2a). Wir brauchen diese Ebene ja nur um die Gerade Om zu drehen, um diese Einschränkung wieder abzustreifen. Die beiden Abbildungen unterscheiden sich darin, daß der Winkel zwischen \mathfrak{R}_o und \mathfrak{R}_m bei der einen spitz, bei der anderen stumpf ist.

Die Kreise, in welchen die Kugeln die Ebene schneiden, mögen sich im Punkt M schneiden. Da es nur auf die nächste Umgebung von M ankommt, messen wir die in (17a) auftretenden Abstände ξ_o , ξ_m statt von den Kreisen

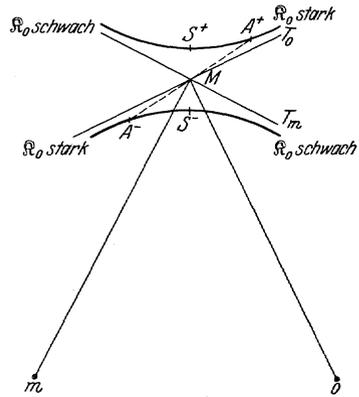


Abb. 2

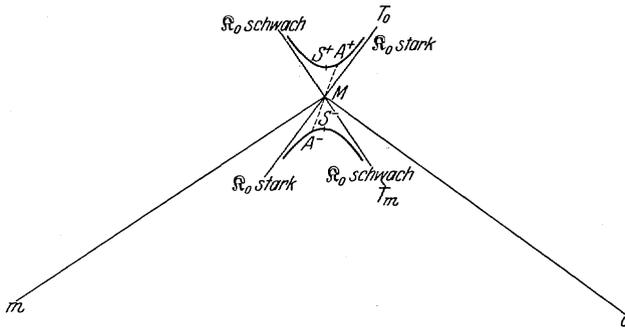


Abb. 2a. Dispersionsflächen für zwei Strahlen.

aus von deren Tangenten im Punkte M , T_o und T_m . Diese Abstände lassen sich dann sicher linear durch irgendwelche KARTESISCHEN Koordinaten darstellen; somit ist (17a) die Gleichung einer Kurve zweiter Ordnung, und zwar einer Hyperbel, da sie sich der einen Tangente um so mehr nähert, je mehr sie sich von der anderen entfernt. M ist Mittelpunkt der Hyperbel. Für ihre Scheitel S^+ und S^- ist

$$\xi_o = \xi_m = \pm \frac{1}{2} k \sqrt{\psi_m \psi_{-m}},$$

folglich

$$\varepsilon_o = \varepsilon_m = \frac{1}{2} \left(\psi_o \pm \sqrt{\psi_m \psi_{-m}} \right).$$

Die reelle Achse der Hyperbel ist

$$S^+ S^- = 2 \frac{|\xi_0|}{\cos \frac{\Theta}{2}} = \frac{k}{\cos \frac{\Theta}{2}} \sqrt{\psi_m \psi_{-m}}. \quad (17b)$$

Diese Näherung versagt freilich, wenn Θ dem Wert π zu nahe kommt.

Aus (16a) folgt dann weiter:

$$\frac{D_o}{D_m} = \frac{\psi_m - \psi_o}{2\varepsilon_o - \psi_o} = \frac{2\varepsilon_m - \psi_o}{\psi_m}$$

oder

$$\frac{D_o}{D_m} = \frac{k\psi_{-m}}{2\xi_o} = \frac{2\xi_m}{k\psi_m} \quad (18)$$

In den Enden A^+ und A^- desselben Hyperbeldurchmessers hat $\frac{D_m}{D_o}$ entgegengesetzt gleiche Werte. Daher unterscheiden sich die Phasendifferenzen von \mathfrak{R}_m und \mathfrak{R}_o , die auf jedem Hyperbelast konstant sind, auf beiden Ästen um π , während das Intensitätsverhältnis in den Enden desselben Durchmessers dasselbe ist. Verschiebt man A^+ aus der in Abb. 2 gezeichneten Lage nach S_+ und darüber hinaus, so wächst ξ_o und das Intensitätsverhältnis $\frac{|D_o|^2}{|D_m|^2}$ nimmt ab. In S^+ gilt

$$\frac{D_o}{D_m} = \sqrt{\frac{\psi_{-m}}{\psi_m}}.$$

Für den nichtabsorbierenden Kristall, den wir hier immer voraussetzen, ist der absolute Wert der Wurzel 1; beide Strahlen sind gleich stark. Dasselbe gilt auch für S^- , nur haben hier, wie erwähnt, beide Strahlen eine andere Phasendifferenz als in S^+ .

Im Fall b), in dem wir, wie erwähnt, überall zu ψ_m und ψ_{-m} den Faktor $\cos \Theta$ hinzuzufügen haben, finden wir wieder eine Hyperbel als Schnitt der Dispersionsfläche mit der Ebene der Strahlen. Nur ist ihre Achse

$$S^+ S^- = k \frac{|\cos \Theta|}{\cos \frac{\Theta}{2}} \sqrt{\psi_m \psi_{-m}}$$

kleiner als im Fall a). Die Strahlen stören sich in ihrer Phasengeschwindigkeit hier weniger als im Fall a), weil nur eine Komponente der elektrischen Verschiebung des einen in die Richtung der anderen Verschiebung fällt. Diese Störung verschwindet ganz für $\Theta = \frac{\pi}{2}$. Dann ist nämlich $\xi_o \xi_m = 0$ die Gleichung der Dispersionsfläche. Freilich erkennt man dann auch aus den Formeln (18), wenn man dort ψ_m und ψ_{-m} mit dem Faktor $\cos \Theta$ versieht, daß immer nur ein Strahl wirklich auftritt. Man hat hier, auch wenn die elementare Konstruktion von Abb. 1 ein Wellenfeld von zwei Strahlen möglich erscheinen läßt, tatsächlich zwei Wellenfelder zu je einem Strahl.

Drehung der Zeichenebene um die Gerade Om ergibt somit folgendes Bild: Die je zwei Äste der beiden Hyperbeln werden zu den vier Schalen der Dispersionsfläche, welche nach § 2 zu erwarten sind. Die ihnen entsprechenden Wellenfelder unterscheiden sich erstens durch die Schwingungsrichtung [Fall a) und b)], zweitens durch die Phasenbeziehungen beider Strahlen. Liegt der Anregungspunkt A auf einem der vier Kreise, welche die je zwei Scheitelpunkte der Hyperbeln (S^+ und S^-) beschreiben, so sind beide Strahlen gleich intensiv. Entfernt sich A aus einer solchen Lage, so nimmt der eine Strahl immer mehr an Stärke ab, und im gleichen Maße nähert sich die betrachtete Schale der Dispersionsfläche derjenigen Kugel K_0 oder K_m , welche die Dispersionsfläche für den anderen Strahl ist. Zwei der genannten Schalen gehen so in K_0 , zwei in K_m über. Jedoch gelten diese Aussagen nur solange, als bei der Drehung nicht noch andere Strahlen in solche Nähe der Anregungskugel gelangen, daß sie mit in Rechnung zu setzen sind.

Soweit gilt das Gesagte gleichmäßig für Abb. 2 wie für 2a, d. h. für den Fall eines spitzen, wie für den eines stumpfen Winkels zwischen \mathfrak{R}_0 und \mathfrak{R}_m . Der Unterschied liegt darin, daß im ersteren Fall notwendig jeder Fahrstrahl durch den Gitterpunkt O die Dispersionsfläche in zwei reellen Punkten schneidet, die auf verschiedenen Teilen des hyperbolischen Zylinders liegen, während im zweiten Fall diese Punkte nicht notwendig reell sind, und wenn sie es sind, beide auf demselben Teil der Dispersionsfläche liegen. Zu einer vorgegebenen Richtung \mathfrak{R}_0 gehören daher zwei Wellenfelder, die sich im ersten Fall in der Phasendifferenz zwischen \mathfrak{R}_0 und \mathfrak{R}_m und im Intensitätsverhältnis unterscheiden, im zweiten Fall nur im Intensitätsverhältnis unterscheiden, in der Phasendifferenz hingegen genau übereinstimmen. Auch können sich dann beide Wellenfelder als aus inhomogenen Wellen zusammengesetzt herausstellen.

Der FRIEDELsche Satz — Ununterscheidbarkeit von Kristallen, die durch Inversion auseinander hervorgehen — gilt für die Dispersionsfläche und alle an sie anschließenden Überlegungen, weil eine Vertauschung von ψ_m mit ψ_{-m} nichts an der Lage der Anregungspunkte ändert, solange diese reell sind. Er ist aber auch hier wegen dieser Bedingung unbeweisbar, sobald man Absorption mit in Betracht zieht.

§ 4. Untersuchung über die Realität der Dispersionsfläche.

Die Dispersionsfläche ist jedenfalls dann reell, wenn sich für jede Richtung \mathfrak{R}_0 2N reelle Anregungspunkte ergeben. Die Frage läuft also darauf hinaus, ob die Determinantengleichung, von der wir in § 2 sprachen, nur reelle Wurzeln ε_0 besitzt. Indem wir dies prüfen, machen wir von den Annäherungen Gebrauch, welche sich aus der Kleinheit der

FOURIER-Koeffizienten ψ_m und der Anregungsfehler ε_m ergeben. Wir lassen Glieder erster Ordnung gegen solche nullter Ordnung, deshalb auch neben Gliedern erster Ordnung alle Glieder fort, die in solchen Größen von der zweiten oder höheren Ordnung sind. Eine strengere Behandlung scheint im allgemeinen überflüssig, da ja der Übergang von den unendlich vielen Grundgleichungen (I) zu einer bestimmten Zahl von ihnen ohnehin eine Vernachlässigung darstellt. So setzen wir z. B. für den in (I) auftretenden Faktor $\frac{\mathfrak{R}_m^2 - k^2}{\mathfrak{R}_m^2}$ einfach den Wert $2\varepsilon_m$.

Wir wollen einmal annehmen, $\varepsilon_0 = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ wäre komplex. Dann erhält \mathfrak{R}_0 und wegen (9) (vgl. § 2) jedes \mathfrak{R}_m einen imaginären Anteil $i\varepsilon_2 k\mathfrak{s}_0$, sofern \mathfrak{s}_0 den Eintrittsvektor der Richtung \mathfrak{R}_0 bedeutet. Aber dieser Anteil ist klein von der ersten Ordnung. Deshalb können wir in allen skalaren Produkten $(\mathfrak{R}_m \mathfrak{R}_q)$ oder $(\mathfrak{D}_m \mathfrak{R}_q)$ von diesem Zusatz $i\varepsilon_2 k\mathfrak{s}_0$ absehen; ebenso sind die Winkel zwischen irgendwelchen Strahlen \mathfrak{R}_m und ihre trigonometrischen Funktionen ohne Rücksicht auf diesen Zusatz zu berechnen.

Die reduzierten Grundgleichungen lauten nun:

$$2\varepsilon_m \mathfrak{D}_m = \sum_q \psi_{m-q} \mathfrak{D}_{q[m]} = \sum_q \psi_{m-q} \left(\mathfrak{D}_q - \mathfrak{R}_m \frac{(\mathfrak{R}_m \mathfrak{D}_q)}{(\mathfrak{R}_m \mathfrak{R}_m)} \right).$$

Wir multiplizieren skalar mit dem zu \mathfrak{D}_m konjugiert komplexen Vektor \mathfrak{D}_m^* und summieren über m . Die skalaren Produkte $(\mathfrak{R}_m \mathfrak{D}_m^*)$ sind zwar nicht wie $(\mathfrak{R}_m \mathfrak{D}_m)$ oder $(\mathfrak{R}_m^* \mathfrak{D}_m^*)$ in Strenge Null, aber doch klein von der ersten Ordnung, so daß wir sie in der Verbindung mit den Faktoren ψ_{m-q} fortlassen können. Infolgedessen entsteht rechts die Doppelsumme

$$\sum_{m, q} \psi_{m-q} (\mathfrak{D}_q \mathfrak{D}_m^*),$$

und diese ist reell. Denn vertauschen wir die Summationsindizes und machen — hier liegt der springende Punkt — von der Beziehung

$$\psi_{q-m} = \psi_{m-q}^*$$

Gebrauch, so führen wir sie in

$$\sum_{m, q} \psi_{q-m} (\mathfrak{D}_m \mathfrak{D}_q^*) = \sum_{m, q} \psi_{m-q}^* (\mathfrak{D}_q^* \mathfrak{D}_m),$$

also in ihren eigenen konjugierten Wert über. Links steht, sofern wir die ε_m nach (14a) ausdrücken:

$$2 \left(\sum_m \alpha_m (\mathfrak{D}_m \mathfrak{D}_m^*) + \varepsilon_0 \sum_m \cos(\mathfrak{R}_m \mathfrak{R}_0) (\mathfrak{D}_m \mathfrak{D}_m^*) \right).$$

Beide Summen sind als reell anzusehen, da die $\cos(\mathfrak{R}_m \mathfrak{R}_0)$ dies jedenfalls in erster Näherung sind. Folglich ist auch ε_0 reell, sofern nicht die mit ε_0 multiplizierte Summe klein von der ersten Ordnung ist. Dies ist gewiß nicht der Fall, wenn alle \mathfrak{R}_m spitze Winkel mit \mathfrak{R}_0 bilden; es kann

aber eintreten, wenn auch nur einer der $\cos(\mathfrak{R}_0, \mathfrak{R}_m)$ negativ ist, weil die Summe das unter allen Umständen positive Glied $(\mathfrak{D}_0, \mathfrak{D}_0^*)$ enthält (siehe Abb. 2a). Freilich werden in solchem Fall schon kleine Richtungsänderungen an \mathfrak{R}_0 geeignet sein, um die Werte $(\mathfrak{D}_m, \mathfrak{D}_m^*)$ so zu verändern, daß die in Rede stehende Summe größere Werte annimmt, und damit ε_0 reell wird. In diesem Sinne können wir also sagen: *Im nichtabsorbierenden Kristall ist die Dispersionsfläche für jede Zahl von Strahlen \mathfrak{R}_m reell.*

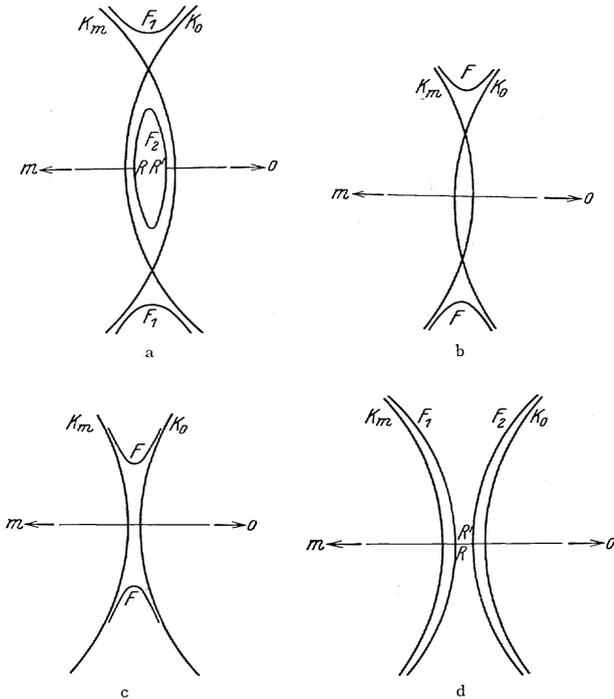


Abb. 3. Dispersionsfläche für zwei entgegengesetzt gerichtete Strahlen.

Wir untersuchen im Anschluß hieran den in § 3 ausgeschlossenen Fall, daß die beiden Strahlen fast entgegengesetzt gerichtet sind. In den Abb. 3a—3d sind jedesmal die beiden Kugeln K_0 und K_m um die Gitterpunkte O und m vom Radius $k \left(1 + \frac{1}{2}\psi_0\right)$ durch Kreise vertreten. In Abb. 3a ist angenommen, daß diese Kugeln sich eben noch schneiden, daß also

$$|b_m| < 2k \left(1 + \frac{1}{2}\psi_0\right) \tag{19}$$

ist. Dann gibt die Gleichung

$$\xi_0 \xi_m = \frac{1}{4} k^2 \psi_m \psi_{-m}, \tag{20}$$

[s. (17a)] in der ξ_0, ξ_m wie oben die senkrechten Abstände des Anregungspunktes von den Kugeln bedeuten, als Dispersionsfläche für die zur Zeichenebene senkrechte Schwingung, eine Fläche, die aus den Teilen F_1 und F_2 besteht. (Daß F_1 doppelt erscheint, liegt natürlich daran, daß wir hier einen Durchschnitt durch dieses ringartige Gebilde zeichnen.) Das hat jedoch zur Voraussetzung, daß für die Punkte R und R' , welche auf der geraden Verbindung von O nach m liegen, aus (20) und der Beziehung¹

$$-(\xi_0 + \xi_m) = 2k \left(1 + \frac{1}{2} \psi_0\right) - |b_m| \quad (21)$$

reelle Werte

$$\xi_0 = - \left(2k \left(1 + \frac{1}{2} \psi_0\right) - |b_m|\right) \pm \sqrt{\left(2k \left(1 + \frac{1}{2} \psi_0\right) - |b_m|\right)^2 - k^2 \psi_m \psi_{-m}}$$

$$\xi_m = - \left(2k \left(1 + \frac{1}{2} \psi_0\right) - |b_m|\right) \pm \sqrt{\left(2k \left(1 + \frac{1}{2} \psi_0\right) - |b_m|\right)^2 - k^2 \psi_m \psi_{-m}}$$

folgen. Wird $\left(2k \left(1 + \frac{1}{2} \psi_0\right) - |b_m|\right)^2 < k^2 \psi_m \psi_{-m}$, so wird F_2 nicht mehr reell, sondern lediglich F_1 , wie in Fig. 3b dargestellt.

Dies bleibt so, wenn sich die Kugeln nicht mehr schneiden, also

$$|b_m| > 2k \left(1 + \frac{1}{2} \psi_0\right),$$

aber immer noch

$$\left(|b_m| - 2k \left(1 + \frac{1}{2} \psi_0\right)\right)^2 < k^2 \psi_m \psi_{-m}$$

wird (Abb. 3c). Erst wenn wieder der Klammerausdruck grösser als

$$k^2 \psi_m \psi_{-m}$$

wird, tritt ein reeller Teil F_2 wieder auf (Abb. 3d). Denn für die Punkte R und R' ist nunmehr

$$\xi_0 + \xi_m = |b_m| - 2k \left(1 + \frac{1}{2} \psi_0\right),$$

woraus wegen (20) folgt:

$$\xi_0 = \left(|b_m| - 2k \left(1 + \frac{1}{2} \psi_0\right)\right) \pm \sqrt{\left(|b_m| - 2k \left(1 + \frac{1}{2} \psi_0\right)\right)^2 - k^2 \psi_m \psi_{-m}}$$

$$\xi_0 = \left(|b_m| - 2k \left(1 + \frac{1}{2} \psi_0\right)\right) \mp \sqrt{\left(|b_m| - 2k \left(1 + \frac{1}{2} \psi_0\right)\right)^2 - k^2 \psi_m \psi_{-m}}$$

In den Abb. 3a, 3b und 3c gibt es Strahlrichtungen \mathfrak{R}_0 , welche die Dispersionsfläche nicht in reellen Punkten schneiden. Das steht nicht in Widerspruch mit dem obigen Beweis, obwohl man zugeben muß, daß die Voraussetzungen des Beweises über die Vernachlässigung kleiner Größen in den letzten Gleichungen nicht eingehalten sind, so daß man zweifeln kann, inwiefern er hier anwendbar ist.

¹ ξ_0, ξ_m sind negativ, weil R, R' im Innern der Kugeln liegen.

§ 5. Die Reflexion von Röntgenstrahlen an der Grenze nichtabsorbierender Kristalle.

Da § 3 für die Dispersionsflächen eines und zweier Strahlen genau dasselbe ergeben hat wie die auf den Strukturfaktor hin erweiterte Theorie EWALDS, versteht es sich ziemlich von selbst, daß auch das Spiegelungsproblem hier dieselbe Lösung finden muß wie bei ihm. Wir können uns daher ziemlich kurz fassen, indem wir z. B. auf EWALDS Darstellung im GEIGER-SCHEELSchen Handbuch verweisen.

Immerhin müssen wir auf einen Unterschied zwischen der EWALD-WALLERSchen Form der Theorie und der neuen Fassung hinweisen. In ersterer spielen beim Reflexionsproblem neben den der dynamischen Grundgleichung gehorchenden „Binnenwellen“ auch „innere Randwellen“ eine Rolle, die keiner dynamischen Bedingung unterliegen. Sie treten in der Natur deswegen nicht auf, werden in der Rechnung auch nur verwendet, um gewisse andere, ebenfalls dynamisch unmögliche, aber rechnerisch zunächst auftretende Wellen aufzuheben. Bei uns gibt es derartige innere Randwellen nicht. Man kommt in Widersprüche, falls man versucht, einen dem Ansatz 8) ähnlichen, aber Randwellen entsprechenden Ansatz durchzuführen. Dafür brauchen wir sie aber auch nicht zu dem erwähnten Zwecke, weil dynamisch unmögliche Wellen bei uns gar nicht vorkommen. Trotzdem läßt sich zeigen, daß beim Reflexionsproblem die Zahl der Bestimmungsgleichungen für die Vektoren, \mathcal{D}_m , \mathcal{D}_o , dieselbe ist, wie bei EWALD oder WALLER, und daß diese auch die gleiche Form haben. Der erwähnte Unterschied ist also ein rein formaler.

Ein weiterer Unterschied besteht noch hinsichtlich der Grenzfläche des Kristalls. EWALD und wohl alle anderen Autoren, welche von Dipolen an einigen Punkten der Zelle sprachen, konnten den Kristall von einer Ebene im mathematischen Sinne begrenzt denken. Diejenigen Dipole, welche nach der Gittergeometrie auf deren äußerer Seite liegen sollten, waren dann eben nicht mehr vorhanden. Wir dürfen dies nicht tun, weil eine mathematische Ebene im allgemeinen Teile der stetigen Ladungsverteilung abtrennte, welche zu einem Atom gehören, dessen Hauptteil noch auf der Innenseite der Ebene läge. Eine solche Grenzziehung entspräche bestimmt nicht der Wirklichkeit. Es ist überhaupt nicht leicht zu sagen, wie die Begrenzung eigentlich beschaffen ist¹. Unabhängig von jeder Hypothese wird man sagen dürfen, daß bei einer strengen Behandlung des Problems die Kreuzgitterspektren auftreten müßten, welche in dem in der Grenze liegenden Atomnetz ihre Ursache haben.

¹ Vgl. hierzu: LAUE, M. v.: Berl. Sitzungsberichte 1930, S. 26. Von den Abweichungen vom Normalwert, den die Gitterkonstanten doch wohl nahe der Oberfläche zeigen müssen, ist hier wie dort nicht die Rede. Obwohl sie nach den Erfahrungen mit der Elektronenbeugung nicht bedeutend sind, liegt darin eine weitere Vernachlässigung.

Aber diese Wellen setzt auch EWALDS Theorie mit Recht als so schwach voraus, daß von ihnen nicht die Rede zu sein braucht, soweit sie nicht durch die Tiefenwirkung im Raumgitter verstärkt werden.

Die Grundlage aller einschlägigen Betrachtungen ist der Satz: Längs zweier zur Begrenzung parallelen Ebenen, von denen die eine ganz im Inneren, die andere ganz im Äußeren verläuft, müssen die Phasen zweier Wellen, die sich im Inneren und im Äußeren entsprechen, mit derselben Geschwindigkeit fortschreiten. Daraus ergibt sich sofort das Brechungsgesetz und die Rechtfertigung dafür, daß man nach ihm (oder aus der Grenze der Totalreflexion, was dasselbe ist) den Brechungsindex $n_0 = 1 + \frac{1}{2} \psi_0$ mißt, sofern nur ein Strahl im Inneren auftritt.

Weit wichtiger ist der Fall, daß zwei Strahlen auftreten, aber beide in der Einfallsebene liegen — eine Voraussetzung, die nicht selbstverständlich ist. Wir bezeichnen mit \mathfrak{K}_0^1 den Ausbreitungsvektor der äußeren Welle; sein Betrag ist k . Sodann ziehen wir nach dem Vorgang von EWALD und WALLER im Raume des reziproken Gitters (Abb. 4a und 4b) den Vektor $OP = -\mathfrak{K}_0^a$. Da P nicht auf der Dispersionsfläche liegen wird, suchen wir dann die Anregungspunkte A^1 und A^2 so auf der Dispersionsfläche, daß sie auf der zur Grenzfläche senkrechten Geraden PP' liegen. Dadurch ist gewährleistet, daß die tangentiellen Komponenten von \mathfrak{K}_0 und \mathfrak{K}_m^a übereinstimmen. Da notwendig zwei solche Punkte da sind, sofern beide Strahlen \mathfrak{K}_0 , \mathfrak{K}_m ins Innere des Kristalls gerichtet sind (Abb. 4a), gibt es im Kristall zwei Wellenfelder, welche dieser Forderung genügen. Ihre Überlagerung ergibt die Pendellösung EWALDS, bei der die beiden Strahlen $\mathfrak{K}_0^{(1)}$, $\mathfrak{K}_m^{(2)}$ sowie $\mathfrak{K}_m^{(1)}$, $\mathfrak{K}_m^{(2)}$ wegen ihres geringen Richtungsunterschiedes zu räumlichen Schwebungen Anlaß geben. Die relative Stärke beider Wellenfelder ergibt sich aus der Forderung, daß sich gewisse Feldgrößen der Wellen $\mathfrak{K}_m^{(1)}$ und $\mathfrak{K}_m^{(2)}$ längs der Grenze aufheben.

Wir aber beschäftigen uns hier mit dem weit wichtigeren Fall, daß die Richtung \mathfrak{K}_m ins Äußere weist (Abb. 4b). Dann können die Anregungspunkte A^1 und A^2 reelle Schnitte von PP' mit der Dispersionsfläche reel sein, es ist aber auch möglich, daß keine reellen Schnitte existieren.

Im letzteren Fall erhalten beide Vektoren \mathfrak{K}_0 , \mathfrak{K}_m imaginäre Zusätze, und zwar für jedes der Wellenfelder A^1 und A^2 beide dieselben Zusätze, wie schon früher gezeigt. Da die Verschiebungen PA zur Grenze senkrecht sind, sind auch diese imaginären Anteile von \mathfrak{K}_0 , \mathfrak{K}_m senkrecht dazu. Das bedeutet, daß ihre Amplituden in der Normalrichtung wachsen oder abnehmen, je nachdem die erwähnte Verschiebung PA in ihrem imaginären Bestandteil positiv oder negativ ist. Ist sie bei PA^1 positiv, so ist sie notwendig bei PA^2 negativ, da sich diese Verschiebungen aus einer Gleichung mit reellen Koeffizienten (nämlich der Gleichung der

Dispersionsfläche) berechnen [vgl. Gleichung (24)]. Folglich wächst die Amplitude des einen Wellensystems in Richtung nach innen. Ist der Kristall unendlich dick, so muß dieses Wellenfeld Null sein, weil unendliche Amplituden der Natur der Sache nach unzulässig sind.

Es bleibt dann nur ein ins Innere abklingendes Wellenfeld übrig. Die Energie des einfallenden Strahles findet sich deswegen ganz in dem

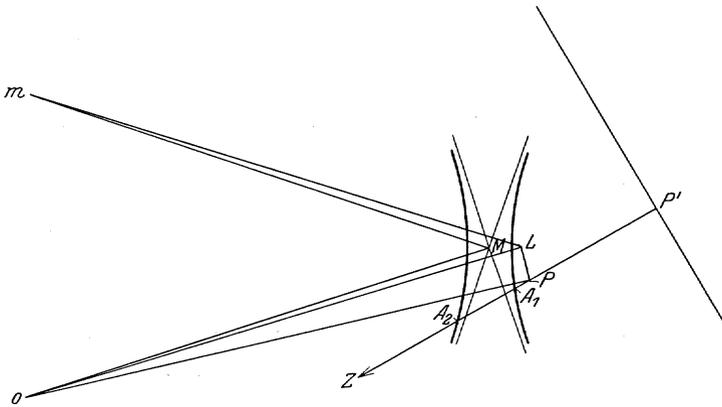


Abb. 4a.

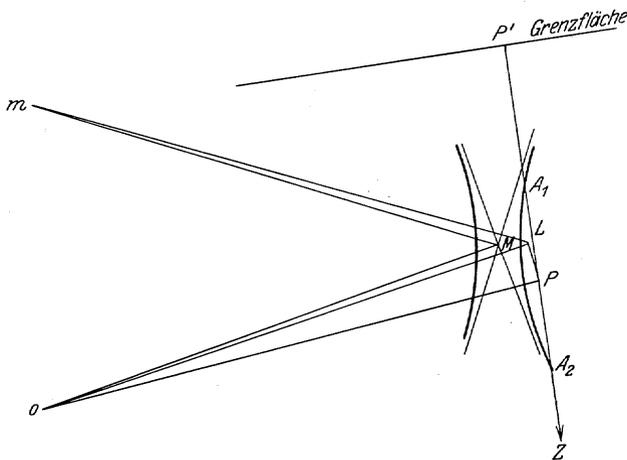


Abb. 4b. Erläuterung zur Theorie der Reflexion und Brechung.

austretenden Strahl wieder, man erhält somit eine durch die Raumgitterstruktur bedingte Abart von Totalreflexion. Diesen, bei der BRAGGSchen Spiegelung an Kristallen verwirklichten Vorgang wollen wir nun rechnerisch untersuchen. Wir nehmen aber im Gegensatz zu der BRAGGSchen Anordnung nicht an, daß die Grenzfläche mit der spiegelnden Netzebene identisch, also zu $Om = b_m$ senkrecht ist; sie mag vielmehr von dieser um den Winkel φ abweichen.

Der Punkt P hat nach Konstruktion von O den Abstand k , von m hingegen den Abstand $k(1 + \alpha_m)$, wie in § 2. Ist L der Punkt, welcher von O und von m den Abstand k besitzt, so läßt sich α_m durch den Abstand LP ausdrücken. Denn die Projektion von LP auf die Richtung OL ist gleich $k\alpha_m$. Bezeichnet Θ , wie früher, den Winkel OLm , so ist $PL \sin \Theta$ diese Projektion, da Pl zu Ol senkrecht steht. Folglich:

$$k\alpha_m = PL \sin \Theta.$$

Weiter ist aber OP gleich k mal dem Winkel POL , und dieser ist die Differenz des Einfallswinkels von $\mathfrak{R}_0^{(\alpha)}$, nämlich des Winkels $ZPO = \chi$ und des Winkels $ZLO = \frac{1}{2}\pi - \frac{1}{2}\Theta + \varphi$. Es ist schließlich

$$\frac{1}{2}\pi - \frac{1}{2}\Theta = \chi_B, \quad (22)$$

d. h. gleich dem Einfallswinkel χ_B , wie er der BRAGGSchen Gleichung

$$n\lambda = 2d \cos \chi_B$$

entspricht. Folglich:

$$\alpha_m = (\chi - \chi_B - \varphi) \sin \Theta = (\chi - \chi_B - \varphi) \sin 2\chi_B. \quad (23)$$

Die Größe α_m ist somit Funktion des Einfallswinkels χ .

Die Strecke PA habe die Länge $k\delta$; wir rechnen δ positiv, wenn sie nach innen weist. Ihre Komponente nach der Richtung mP beträgt $-k\delta \cos(\chi + \Theta)$ und ist gleich dem Längenunterschied von $mP = k(1 + \alpha_m)$ und $mA = |\mathfrak{R}_m| = k(1 + \varepsilon_m)$. Also

$$\varepsilon_m = \alpha_m - \delta \cos(\chi + \Theta).$$

Da $OP = k$, gilt als Analogon für den Anregungsfehler ε_0 die Beziehung

$$\varepsilon_0 = -\delta \cos \chi.$$

Man kann hier statt χ auch $\chi_B + \varphi$ schreiben, da der Unterschied nach (23) klein ist. Mittels dieser Substitutionen verwandelt sich die Dispersionsgleichung (17)

$$(2\varepsilon_0 - \psi_0)(2\varepsilon_m - \psi_m) = \psi_m \psi_{-m}$$

in:

$$(-2\delta \cos \chi - \psi_0)(2\alpha_m - 2\delta \cos(\chi + \Theta) - \psi_m) = \psi_m \psi_{-m}.$$

Mit den Abkürzungen:

$$\begin{aligned} \cos \chi &= \cos(\chi_B + \varphi) = \gamma_0, \\ \cos(\chi + \Theta) &= \cos(\chi_B + \varphi + \Theta) = -\cos(\chi_B - \varphi) = \gamma_m \end{aligned}$$

lautet die Lösung dieser Gleichung für die Lage eines Anregungspunktes auf der Geraden PP' :

$$\delta = \frac{1}{2} \left[\frac{\alpha_m}{\gamma_m} - \frac{1}{2} \psi_0 \left(\frac{1}{\gamma_0} + \frac{1}{\gamma_m} \right) \right] \pm \sqrt{\left(\frac{\alpha_m}{\gamma_m} + \frac{1}{2} \psi_0 \left(\frac{1}{\gamma_0} - \frac{1}{\gamma_m} \right) \right)^2 + \frac{\psi_m \psi_{-m}}{\gamma_0 \gamma_m}}. \quad (24)$$

Wir bestätigen hier die obige Behauptung, daß, falls δ komplex ausfällt, die beiden Werte zueinander konjugiert sind.

Dieser Fall kann nun freilich nicht auftreten, wenn die beiden Cosinus γ_o, γ_m positiv sind, d. h. wenn beide Strahlen ins Innere gerichtet sind¹. Hat aber \mathfrak{R}_m die Richtung nach außen, so ist γ_m negativ; die in der letzten Gleichung stehende Wurzel ist imaginär, wenn

$$\frac{1}{2} \psi_o \left(1 - \frac{\gamma_m}{\gamma_o} \right) - \sqrt{-\frac{\gamma_m}{\gamma_o} \psi_m \psi_{-m}} < \alpha_m < \frac{1}{2} \psi_o \left(1 - \frac{\gamma_m}{\gamma_o} \right) + \sqrt{-\frac{\gamma_m}{\gamma_o} \psi_m \psi_{-m}},$$

oder nach (23):

$$\frac{1}{\sin 2\chi_B} \left[\frac{1}{2} \psi_o \left(1 - \frac{\gamma_m}{\gamma_o} \right) - \sqrt{-\frac{\gamma_m}{\gamma_o} \psi_m \psi_{-m}} \right] < \chi - (\chi_B + \varphi) < \frac{1}{\sin 2\chi_B} \left[\frac{1}{2} \psi_o \left(1 - \frac{\gamma_m}{\gamma_o} \right) + \sqrt{-\frac{\gamma_m}{\gamma_o} \psi_m \psi_{-m}} \right]. \quad (II)$$

Hierdurch ist der Winkelbereich der „Totalreflexion“ abgegrenzt. Seine Mitte liegt bei

$$\chi_M = \chi_B + \varphi + \frac{\psi_o}{2 \sin 2\psi_B} \left(1 - \frac{\gamma_m}{\gamma_o} \right). \quad (III)$$

Seine Breite ist

$$\Delta\chi = \frac{2}{\sin 2\chi_B} \sqrt{-\frac{\gamma_m}{\gamma_o} \psi_m \psi_{-m}}. \quad (IV)$$

Ist $\chi = 0$, d. h. die Grenzfläche die den Strahl \mathfrak{R}_m spiegelnden Netzebene, so wird $\gamma_m = -\gamma_o$, also

$$\chi_M = \chi_B + \frac{\psi_o}{\sin 2\chi_B}. \quad (IIIa)$$

$$\Delta\chi = \frac{2}{\sin 2\chi_B} \sqrt{\psi_m \psi_{-m}}. \quad (IVa)$$

Dies stimmt vollkommen mit den Formeln EWALDS und WALLERS überein. Aus (IIIa) ergibt sich die bekannte Korrektur am BRAGGSchen Gesetz zur Berechnung der Wellenlänge; nach (IV) oder (IVa) ist die Breite proportional zum Absolutwert des Strukturfaktors ψ_m . Da die Reflexion eine totale ist und außerhalb dieses Bereiches stark abnimmt, bestimmt diese Breite, sofern ein einigermaßen weit geöffnetes Strahlenbündel einfällt, annähernd auch die Stärke der Reflexion. Diese ist daher ebenfalls zum Absolutwert $|\psi_m|$ proportional, nicht, wie nach der elementaren Theorie, zu $|\psi_m|^2$.

Dies alles bezog sich, wie die dabei zugrunde gelegte Dispersionsgleichung (17), auf Schwingungen senkrecht zur Ebene der beiden Strahlen, die hier zugleich Einfallsebene war. Für die Schwingung in dieser Ebene ändert sich, wie wir aus § 3 wissen, nichts, als daß sowohl ψ_m als ψ_{-m} mit dem Faktor $\cos \Theta = -\cos 2\chi_B$ zu versehen sind. Also tritt in (27) und (27a) rechts der Faktor $|\cos 2\chi_B|$ hinzu.

Ist $\psi_m = \psi_{-m} = \psi_o$, so ist nach (IIIa) und (IVa) χ_B die obere Grenze der χ -Werte, für welche Totalreflexion der Schwingung senkrecht zur

¹ Dies beweist, wie oben erwähnt, auch Abb. 4 a.

Einfallsebene stattfindet. (Man beachte, daß ψ_0 negativ!) So hat es auch EWALD dargestellt. Im allgemeinen gilt dies hingegen nicht. Es kommt auf das Verhältnis $\sqrt{|\psi_m \psi_{-m}|} / \psi_0$ an, ob χ_B in jenem Bereich oder außerhalb liegt. Wegen der Ungleichung (3) kann freilich der Bereich nicht beliebig weit über χ_B hinausreichen, es sei denn, daß die Bedingung für (3) — überall in der Zelle dasselbe Vorzeichen von ψ — verletzt ist. Diese wird gewiß erfüllt sein, wenn die Frequenz der Schwingung größer ist als die Frequenzen aller Eigenschwingungen der Elektronen; wenn die Schwingung also kurzwelliger ist als selbst die K -Kanten der chemischen Elemente, die im Kristall auftreten. Sonst aber kann man zweifeln. Empirisch ist diese Breite nur in den seltenen Fällen bestimmt worden, in denen hinreichend fehlerfreie Kristalle vorlagen. Und dann war die Schwingung wohl immer kurzwellig genug.

Für die Schwingung in der Einfallsebene ist die Breite des Bereiches der Totalreflexion unter allen Umständen kleiner als für die Schwingung senkrecht dazu, und zwar um den Faktor $|\cos 2\chi_B|$.

Kerr-Effekt, Lichtzerstreuung und Molekülbau.

Von H. A. STUART, Königsberg/Pr., z. Z. Berkeley, Californien.

Mit 12 Abbildungen.

Inhaltsverzeichnis.		Seite
I.	Einleitung	159
II.	Depolarisationsgrad bei der molekularen Lichtzerstreuung und die Anisotropie der Moleküle	161
	1. Depolarisationsgrad und Anisotropie der Polarisierbarkeit	161
	2. Einfluß des RAMAN-Effekts.	164
	3. Die optische Anisotropie der Moleküle	166
	4. Depolarisationsgrad und Molekülstruktur	172
III.	Elektrooptischer KERR-Effekt und Molekülbau	176
	5. Theorie des KERR-Effekts	176
	6. Vergleich mit der Erfahrung	183
	7. Meßmethodik	186
	8. Berechnung des optischen Polarisationsellipsoides eines Moleküls und Resultate	187
	9. Polarisationsellipsoid und Molekülstruktur	193
	10. KERR-Effekt in Flüssigkeiten	202
	Literaturverzeichnis	205

I. Einleitung:

Der Vorstellung, daß die Moleküle aus elektrisch geladenen Teilchen, Kernen und Elektronen aufgebaut sind, waren die Versuche von KOSSEL und LEWIS entsprungen, im Zusammenhang mit der BOHRschen Theorie, die Eigenschaften der Moleküle und die sie zusammenhaltenden Kräfte elektrostatisch zu deuten. Berücksichtigte man noch die Polarisierbarkeit der Ionen (BORN, HEISENBERG, HUND), so konnte man die Gestalt und die Stabilität von einfachen heteropolaren Molekülen verstehen. Der erdrückenden Anzahl der organischen Verbindungen, den homöopolaren Molekülen gegenüber versagte jedoch die alte Quantentheorie, für die das Problem der Wechselwirkung zwischen neutralen Atomen unbestimmt war. LEWIS¹ hat dann zuerst ausgesprochen, daß die homöopolare Bindung durch Elektronenpaare, die den gebundenen Atomen in gleicher Weise zugehören, vermittelt wird, ohne jedoch über die Natur der Bindungskräfte Näheres aussagen zu können. Erst die Quantenmechanik (HEITLER und LONDON)², die die homöopolare Bin-

¹ Valence and the Structure of Atoms and Molecules, New York 1923.

² Vgl. z. B. HEITLER, W.: Physik. Z. 31, 185 (1930).

dung als ein Resonanzphänomen deutet, eröffnete uns den Weg, die Wechselwirkung zwischen neutralen Atomen zu erkennen und die Eigenschaften solcher Moleküle, z. B. die Abhängigkeit der Wechselwirkungsenergie vom Kernabstand zu berechnen.

Die Theorie der chemischen Bindung ist dann in jüngster Zeit durch die Arbeiten von PAULING¹ und SLATER² ganz wesentlich gefördert worden, die gezeigt haben, wie man in vielatomigen Molekülen die Richtung und die relative Stärke der Valenzkräfte, die auf der Resonanzenergie der die Bindung vermittelnden Elektronen beruhen, erhalten kann. Dabei ergibt sich, daß z. B. im Falle eines C-Atoms mit vier einfachen Bindungen die Richtung und Stärke einer Bindung nicht wesentlich durch die am gleichen Atom angreifenden Bindungen beeinflußt werden, entsprechend der Erfahrungstatsache, daß man bei organischen Molekülen viele Eigenschaften, wie das elektrische Moment, die Polarisierbarkeit, die innere Energie und dergleichen als Summe der den einzelnen Bindungen zugehörigen Werte darstellen kann. Das ist allerdings nur genähert möglich, denn tatsächlich werden diese Bindungseigenschaften durch die am gleichen Atom angreifenden Bindungen merklich beeinflußt und es ist eine der wichtigsten Aufgaben, wenn man über die noch sehr allgemeinen Aussagen der Theorie hinaus kommen will, den Betrag und die Reichweite dieser Einflüsse, etwa aus den Abweichungen von der Additivität der Bindungseigenschaften (Verbrennungswärmen, elektrische Momente usw.) zu bestimmen. Das ist um so wichtiger, als die genauere Berücksichtigung der gegenseitigen Störung (Polarisationseffekte), der verschiedenen Bindungen zugehörigen Elektronen der Theorie die größten Schwierigkeiten bereitet und daher vorläufig nicht berücksichtigt werden kann.

So erscheint es berechtigt und sogar notwendig, auch auf einem mehr empirischen Wege die „Physik der chemischen Bindung“ zu entwickeln, um so zu einem tieferen Verständnis der Struktur, der Physik und der Chemie des ganzen Moleküls zu gelangen.

Dazu müssen wir uns nach möglichst vielen voneinander unabhängigen Methoden umsehen, mit deren Hilfe wir einzelne charakteristische Größen des Moleküls bestimmen und die Wechselwirkung von benachbarten Bindungen, Atomen und Atomgruppen studieren können. Nach dieser Seite ist besonders die DEBYESche Dipoltheorie, gestützt auf zahllose Messungen an organischen Molekülen, erfolgreich gewesen (vgl. z. B. die Berichte von J. ESTERMANN und H. SACK in diesen Ergebnissen, Bd. 8, 1929). Auch aus den Daten über Verbrennungswärmen lassen sich nach STUART (55) weitgehende Schlüsse auf die Größe der Wechselwirkungsenergie ziehen.

¹ PAULING, L.: J. amer. chem. Soc. 53, 1367 (1931).

² SLATER, J. C.: Physical Rev. 37, 481 (1931).

Es soll nun im folgenden über zwei Methoden berichtet werden, die erst in jüngster Zeit zu Molekülbaufragen herangezogen worden sind und die vor allem den optischen Symmetriegrad eines Moleküls bestimmen und die Reichweite der innermolekularen Kräfte erkennen lassen.

Es sind das einmal die Untersuchungen des Depolarisationsgrades bei der molekularen Lichtzerstreuung, aus denen allein aber nicht viel entnommen werden kann, und vor allem die Methodik des KERR-Effekts, die in den letzten Jahren weit entwickelt worden ist, und eine Reihe interessanter Ergebnisse geliefert hat. So läßt sich allgemein mit Hilfe des KERR-Effekts das optische Polarisationsellipsoid, das die optische Anisotropie eines Moleküls mißt und das daher neben dem elektrischen Moment eine weitere elektrische charakteristische Konstante des Moleküls darstellt, bestimmen. Aus den optischen Symmetrieeigenschaften lassen sich dann weiter die geometrische Struktur des Moleküls ableiten, sowie Fragen der Valenzwinkelung und der freien Drehbarkeit behandeln. Es ist ferner sehr wahrscheinlich, daß die Anisotropie der Moleküle von großem Einfluß auf die intramolekularen Kräfte ist, die sich in den VAN DER WAALSSchen Kräften, bei Assoziationserscheinungen, bei der Oberflächenspannung, Kondensation und dergleichen äußern, doch wissen wir nichts Näheres darüber. So möge dieser Bericht, der einen Überblick über den heutigen Stand unseres Wissens in diesen Fragen geben soll, vielleicht zu weiterer Bearbeitung dieses noch sehr entwicklungsfähigen Gebietes anregen.

II. Depolarisationsgrad bei der molekularen Lichtzerstreuung und die Anisotropie der Moleküle.

1. Depolarisationsgrad und Anisotropie der Polarisierbarkeit.

Bringen wir ein Molekül in ein elektrisches Feld E , so erhält es ein induziertes elektrisches Moment

$$\mu_i = \gamma \cdot E. \quad (1)$$

γ ist also das vom Felde eins (absolute Einheiten) induzierte elektrische Moment oder die Polarisierbarkeit, auch Deformierbarkeit des Moleküls. Je nachdem das Molekül von dem hochfrequenten Felde einer einfallenden Lichtwelle oder in einem elektrostatischen Felde polarisiert wird, unterscheiden wir zwischen der optischen oder der Elektronenpolarisierbarkeit γ und der elektrostatischen Polarisierbarkeit α , zu der außer den Elektronen noch die Ionen und Radikale beitragen. Dabei ist bekanntlich die erstere mit dem Brechungsindex durch die LORENTZ-LORENZsche Beziehung verknüpft

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi}{3} N_L \gamma. \quad (2)$$

M das Molekulargewicht, ρ die Dichte, N_L die Zahl der Moleküle pro Mol. Für die elektrostatische Polarisierbarkeit gilt die analoge Beziehung

$$\frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi}{3} N_L \cdot \alpha, \quad (3)$$

die bei dipollosen Molekülen in die Formel von CLAUDIUS-MOSOTTI übergeht,

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi}{3} N_L \alpha. \quad (4)$$

Wäre das Molekül isotrop, d. h. wäre die Polarisierbarkeit in allen Richtungen gleich, so würde bei der molekularen Lichtstreuung an Gasen oder Dämpfen das senkrecht zum einfallenden Strahl beobachtete Streulicht immer linear polarisiert sein, da in diesem Falle (isotroper Resonator) die Schwingungsrichtung des induzierten Momentes oder des Streumomentes immer mit dem elektrischen Vektor des erregenden Lichtes zusammenfallen würde. In Wirklichkeit ist aber das Streulicht fast immer depolarisiert. Diesem Umstande, dass also das Molekül in verschiedenen Richtungen nicht gleich stark polarisierbar ist, wird die Theorie (Lord RAYLEIGH¹) dadurch gerecht, daß sie dem Molekül hinsichtlich seiner Polarisierbarkeit die Symmetrie eines dreiaxigen Ellipsoides zuschreibt. Das bedeutet, daß in drei ausgezeichneten Richtungen, die durch die Hauptachsen des Deformations- oder Polarisationsellipsoides gegeben sind, die vom Felde eins induzierten elektrischen Momente nicht mehr gleich sind, jedoch mit der Richtung der erregenden Kraft zusammenfallen, während bei Polarisation in jeder anderen Richtung das im Molekül induzierte resultierende elektrische Moment nicht mehr in die Richtung der erregenden Kraft fällt. Die Folge ist dann die Depolarisation des Streulichtes.

Für die Lichtstreuung an Gasen und Dämpfen besitzen wir eine quantitative Theorie, die von GANS (15, 16) entwickelt worden ist und die natürlich auf Moleküle mit mindestens rhombischer Symmetrie, d. h. auf optisch inaktive Moleküle beschränkt ist, mittels derer wir aus dem gemessenen Depolarisationsgrade die Anisotropie der optischen Polarisierbarkeit eines Moleküls berechnen können. Der Zusammenhang zwischen dem gemessenen Depolarisationsgrade Δ (Δ ist definiert als das Intensitätsverhältnis $\frac{J_p}{J_s}$ des parallel und senkrecht zum einfallenden Strahl schwingenden Streulichtes, wenn senkrecht zum einfallenden Licht beobachtet wird) und den optischen Polarisierbarkeiten, d. h. den vom Felde eins in den drei Hauptachsen induzierten elektrischen

¹ Lord RAYLEIGH: *Philosophic. Mag.* 35, 373 (1918).

Momenten b_1 , b_2 und b_3 stellt sich für einfallendes natürliches Licht so dar¹:

$$\frac{5 \mathcal{A}}{6-7 \mathcal{A}} = \frac{(b_1 - b_2)^2 + (b_2 - b_3)^2 + (b_3 - b_1)^2}{2 [b_1 + b_2 + b_3]^2} = \delta^2, \quad (5)$$

dabei ist

$$\frac{b_1 + b_2 + b_3}{3} = \gamma = \frac{n-1}{2 \pi N}. \quad (6)$$

N die Zahl der Moleküle pro Kubikzentimeter. δ^2 ist also ein Maß für die optische Anisotropie des Moleküls und ergibt sofort als obere Grenze für die Differenz $b_n - b_m$

$$|b_n - b_m| < 2 \cdot \sqrt{3} \cdot \delta \cdot \gamma \quad \text{oder} \quad (b_n - b_m)^2 < 12 \cdot \delta^2 \cdot \gamma^2. \quad (7)$$

Besitzt das Molekül eine Symmetrieachse, ist also etwa $b_2 = b_3$, so erhält man aus (5) und (6)

$$(b_1 - b_2)^2 = \frac{45 \mathcal{A}}{6-7 \mathcal{A}} \cdot \gamma^2 = \frac{45 \mathcal{A}}{6-7 \mathcal{A}} \cdot \frac{(n-1)^2}{4 \pi^2 N^2} \quad (8)$$

und

$$b_1 + 2 b_2 = \frac{3(n-1)}{2 \pi N}. \quad (9)$$

Da die eine Gleichung vom zweiten Grade ist, ergeben sich für b_1 und b_2 zwei Lösungen, von denen die eine, $b_1 > b_2$, einem verlängerten, die andere, $b_1 < b_2$, einem abgeplatteten Rotationsellipsoid entspricht. Zwischen beiden Lösungen läßt sich immer mit Hilfe der Theorie der atomaren Dipole, die den Zusammenhang zwischen der geometrischen Form des Moleküls und dem Polarisationsellipsoid erklärt und die im Abschnitt (3) eingehend behandelt werden wird, entscheiden.

¹ Anschaulich (s. Abb. 1) ergibt sich die Depolarisation des Streulichtes in folgender Weise. b_1 und b_2 seien zwei der Hauptachsen des Deformationsellipsoides. Der Vektor \mathcal{E} des einfallenden linear polarisierten Lichtes zerfällt dann in die beiden Komponenten \mathcal{E}_1 und \mathcal{E}_2 , die die Momente $\mu_1 = b_1 \cdot \mathcal{E}_1$ und $\mu_2 = b_2 \cdot \mathcal{E}_2$ induzieren. Nur wenn $b_1 = b_2$ ist, Fall der isotropen quasielastischen Bindung, fällt das aus μ_1 und μ_2 resultierende Streumoment in die Richtung von \mathcal{E} . Sonst ist es immer um einen Winkel φ , der von der Anisotropie $b_1 - b_2$ und von dem Winkel zwischen \mathcal{E} und den Achsen abhängt, gegen \mathcal{E} geneigt (für einen linearen Oscillator $b_2 = 0$ würde das Moment immer in die Richtung 1 fallen). Für das einzelne Molekül erhalten wir also immer noch linear polarisiertes Licht, erst die Summierung über alle gleich wahrscheinlichen Lagen des Moleküls gibt depolarisiertes Licht, dessen Intensität und Polarisation mittels der Theorie des elektrischen Dipols berechnet werden können.

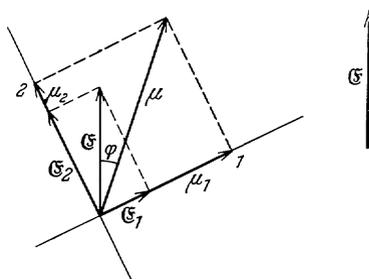


Abb. 1.

2. Einfluß des Ramaneffekts. Die klassische Theorie kennt nur eine unverschobene Streustrahlung, aus deren Depolarisationsgrad sich die Anisotropie des Moleküls berechnen läßt. Es erhebt sich nun die Frage, wie weit hängt der unter den üblichen Versuchsbedingungen (weißes Licht) beobachtete Depolarisationsgrad vom RAMAN-Effekt ab und wie weit ist unsere bisherige Berechnung der Anisotropie richtig.

Experimentell ist darüber wenig bekannt. Hinsichtlich des Intensitätsverhältnisses der RAMAN-Strahlung zur RAYLEIGH-Strahlung liegen nur grobe Schätzungen vor. Als RAMAN-Strahlung bezeichnen wir im Folgenden Linien, die durch eine Änderung der Oscillationsquantenzahl um $\Delta n = 1, 2, 3 \dots$ entstehen, als RAYLEIGH-Strahlung solche Linien für die $\Delta n = 0$ ist. Die RAYLEIGH-Strahlung umfaßt also auch die RAMAN-Rotationsfeinstruktur der erregenden Linie, die aus den *P*-, *Q*- und *R*-Zweigen¹ besteht, entsprechend einer Änderung der Rotationsquantenzahl $\Delta m = -2, 0$ und $+2$.

Da die klassische Streustrahlung kohärent ist, also vom Ordnungszustand der streuenden Moleküle abhängt, die RAMAN-Strahlung dagegen als inkohärente Strahlung im Wesentlichen der Zahl der streuenden Moleküle pro Volumeneinheit proportional ist, verstehen wir, daß in Kristallen die Intensität der RAMAN-Strahlung etwa die Hälfte, in Flüssigkeiten nicht mehr als einige Prozent und in Gasen nur noch ungefähr ein Tausendstel der klassischen Streustrahlung ausmacht². Aus diesem Grunde wird der bei Gasen beobachtete Depolarisationsgrad durch die RAMAN-Strahlung, auch bei völliger Depolarisation derselben, nicht beeinflußt werden.

Messungen der Intensitäten und Polarisationen der Rotationsfeinstruktur in der RAYLEIGH-Strahlung liegen noch nicht vor. Die bisherigen Untersuchungen erstrecken sich nur auf die Auflösung dieser Zweige in die einzelnen Rotationslinien und auf die Ausmessung deren Abstände, so z. B. die schönen Untersuchungen von RASETTI (46) an der Rotationsfeinstruktur von Stickstoff und Sauerstoff. Die Intensitäts- und Polarisationsverhältnisse sind im einzelnen noch nicht untersucht worden. Wir kennen nur den aus der gesamten RAYLEIGH-Strahlung resultierenden Depolarisationsgrad, wie ihn die üblichen bisherigen Messungen bei der molekularen Lichtzerstreuung ergeben. Doch haben bereits RAMAN und KRISHNAN³ beobachtet, daß die verbreiterten Ränder der erregenden Linie im Gegensatz zur Linienmitte ganz unpolarisiert sind und daß die Verbreiterung der Linie mit der Anisotropie des Moleküls zunimmt. Da die Intensität dieser Rotationsfeinstruktur einen merklichen Betrag (z. B. etwa 2% im Falle des O_2) ausmacht, wird der

¹ In unserem Falle reduziert sich der *Q*-Zweig natürlich auf eine einzige, nämlich die erregende Linie.

² Vgl. etwa PRINGSHEIM, P.: Handb. d. Physik 21, 620 (1929).

³ RAMAN, C. V. u. KRISHNAN, K. S.: Proc. roy. Soc. Lond. 122, 23 (1928).

aus allen Komponenten resultierende beobachtete Depolarisationsgrad auch von der Intensität und Polarisation der Rotationslinien mitbestimmt. Weitere Beobachtungen liegen nicht vor, doch vermag die Theorie, wenigstens für den einfachen Fall eines zweiatomigen gasförmigen Moleküls schon heute erschöpfende Auskunft zu geben.

Von MANNEBACK (33—35) sind aus der KRAMERS-HEISENBERGSchen Dispersionstheorie für den Fall eines zweiatomigen Moleküls im Gaszustand Formeln für die parallel und senkrecht zum erregenden elektrischen Vektor des einfallenden Lichtes schwingenden Komponenten der Streumomente entwickelt worden, aus denen sich die Intensitätsverhältnisse der RAMAN- und der RAYLEIGH-Strahlung ableiten lassen. Dabei ergibt sich Folgendes: Die Intensitäten der parallel und senkrecht schwingenden Komponenten der RAYLEIGH-Linien sind proportional teils γ^2 teils $(b_1 - b_1')^2$. Die Intensitäten der entsprechenden Komponenten der RAMAN-Linien, $\Delta n = 1$, sind dann proportional $\frac{1}{2} \kappa^2 \cdot \gamma'^2$ bzw. $\frac{1}{2} \kappa^2 \cdot (b_1' - b_2')^2$. Dabei ist $\kappa^2 = \frac{\nu_{rot}}{\nu_{osc}}$, d. h. von der Größenordnung $1/1000 - 1/50000$. γ' , b_1' und b_2' sind ein Maß für die Änderung der Polarisierbarkeiten mit dem Kernabstand r , d. h. mit der Amplitude der Kernschwingung und sind durch folgende Gleichungen, in der die Polarisierbarkeiten beim Abstand r der Kerne γ_r , b_{1r} oder b_{2r} als Potenzfunktion von $\frac{r - r_0}{r_0}$ dargestellt werden, definiert:

$$\gamma_r = \gamma + \frac{r - r_0}{r_0} \cdot \gamma' + \dots \left(\frac{r - r_0}{r_0} \right)^n \cdot \gamma^n; \quad (10)$$

und entsprechende Gleichungen für b_{1r} und b_{2r} ; r_0 ist der Abstand im schwingungslosen Zustand, γ , b_1 und b_2 die zugehörigen Polarisierbarkeiten, wie sie im allgemeinen durch den Depolarisationsgrad und den KERR-Effekt gemessen werden.

Wir sehen, daß die Intensität der RAMAN-Linien nicht von den Polarisierbarkeiten und der Anisotropie selbst, sondern von deren Änderung mit dem Kernabstand abhängt. Über die Änderung von γ_r mit der Amplitude wissen wir fast nichts, zumal uns Daten über die Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex bei höheren Temperaturen fast gänzlich fehlen. Doch können wir aus dem beobachteten Intensitätsverhältnis der RAMAN- und RAYLEIGH-Strahlung schließen, daß γ' von der Größenordnung von γ ist (STUART (53)).

Wegen der Kleinheit von κ^2 wird auch die Intensität der RAMAN-Linie $\Delta n = 1$ sehr klein bleiben. Die Intensität der höheren RAMAN-Linien $\Delta n = 2, 3 \dots i$ ist im wesentlichen κ^{2i} proportional, nimmt also rapid ab, so daß Linien mit $\Delta n = 2$ schon kaum mehr beobachtet werden können. So führt auch die Theorie zum Ergebnis, daß bei Gasen die RAMAN-Strahlung den Depolarisationsgrad im allgemeinen nicht merklich beeinflusst.

Wir betrachten jetzt das aus den P -, Q - und R -Zweigen bestehende RAYLEIGH-Spektrum. Denkt man sich die RAYLEIGH-Linien in nur drei Komponenten, einen zusammengesetzten P -, Q - und R -Zweig, aufgespalten, so kann man für ein zweiatomiges Molekül nach MANNEBACK (33) die relativen Intensitäten und die Polarisierungen dieser drei Anteile berechnen. Es ergibt sich dabei, daß die Intensität der P -, und R -Zweige dem Quadrat der Anisotropie im schwingungslosen Zustand, $b_1 - b_2$, proportional ist. Ein im Grundzustand völlig isotropes Molekül besitzt also keine Rotationsfeinstruktur der RAYLEIGH-Linie¹. Die Depolarisation der Rotationslinien bei einfallendem linear polarisiertem Licht ist immer $3/4$. Berechnet man nun den aus allen drei Zweigen resultierenden Depolarisationsgrad mittels der MANNEBACKSchen Formeln aus der Anisotropie $b_1 - b_2$, so erhält man genau denselben Depolarisationsgrad, den die klassische Theorie ergibt.

CABANNES u. ROCARD (7) haben auf dem Boden der MAXWELLSchen Theorie (RAMAN-Linien als Kombinationslinien aufgefaßt) für die Rotationsfeinstruktur übrigens dieselben Resultate wie MANNEBACK abgeleitet und für ein Molekül mit Rotationssymmetrie gezeigt, daß die Intensitäten der parallel und senkrecht zum elektrischen Vektor des einfallenden Lichtes schwingenden Komponenten insgesamt denselben Wert für den Depolarisationsgrad ergeben wie die alte klassische Theorie.

Wir haben also das wichtige Resultat, das mindestens für Moleküle mit einer Symmetrieachse im Gaszustand die Anisotropie durch die viel einfacheren klassischen Formeln (5), (8) und (9) bestimmt werden kann. Nur vermittelt uns die Quantentheorie eine vertieftere Auffassung vom Wesen der Lichtzerstreuung und gibt uns weitere Aussagen als die einfache Theorie der Lichtzerstreuung.

Aus der Tatsache, daß die Intensität der P - und R -Zweige von der Anisotropie des Moleküls abhängt, ergibt sich eine experimentell einfache Methode, auf die STUART (53) hinweist, bei hochsymmetrischen Molekülen mit kleiner Polarisierbarkeit, wo Messungen des Depolarisationsgrades und des KERR-Effektes versagen aus der Rotationsfeinstruktur der RAYLEIGH-Linie die Anisotropie abzuleiten. Auf diesem Wege müßte sich die Symmetrie des CH_4 und CCl_4 genau bestimmen und die Frage entscheiden lassen, ob das CH_4 -Molekül ein reguläres Tetraeder ist oder ob es eine andere Konfiguration besitzt. Die Untersuchungen von DICKINSON, DILLON und RASETTI (11) am RAMAN-Spektrum von gasförmigem Methan lassen leider nicht erkennen, ob die RAYLEIGH-Linie selbst eine Feinstruktur besitzt oder nicht.

3. Die optische Anisotropie der Moleküle. Die alte CLAUDIUS-MOSOTTISCHE Theorie betrachtet die Moleküle als vollkommen leitende Kugeln. Ersetzt man wegen der Asymmetrie der Moleküle die Kugeln

¹ Dagegen können bei den RAMAN-Linien P - und R -Zweige auftreten, da das Molekül bei angeregter Kernschwingung anisotrop werden wird.

durch Rotationsellipsoide, so ist im Sinne dieser Theorie die Form des Moleküls durch den Depolarisationsgrad und die Größe durch den Brechungsindex bestimmt. Da sich aber aus den Messungen von Δ nur die Differenz $b_2 - b_1$ ergibt, gehören zu jedem Δ zwei Molekülformen, ein verlängertes und ein abgeplattetes Rotationsellipsoid. Diese Vorstellung von einem leitenden homogenen Teilchen trifft auf Metallkolloide, ultramikroskopische Teilchen, zu und für solche hat GANS (14) mit Hilfe der von ihm erweiterten Theorie die Form bestimmt. Von GANS (16) ist ferner gezeigt worden, daß, wenn man in derselben Weise bei Molekülen Form und Größe im Sinne der alten CLAUSIUS-MOSOTTISCHEN Theorie bestimmt, man Werte erhält, die gut zu den gaskinetisch berechneten passen und die der wirklichen Form des Moleküls, so weit man erwarten darf, entsprechen.

Unseren heutigen Vorstellungen vom Molekül entspricht jedoch das Bild eines leitenden homogenen Teilchens nicht mehr und wir wollen uns daher mit einer anderen Deutung der optischen Anisotropie näher beschäftigen. Wir werden dabei einiges über die Struktur der Moleküle und über die Stärke und Reichweite der intramolekularen Kräfte erfahren.

Wir betrachten dazu mit SILBERSTEIN (47) die einzelnen Atome des Moleküls als mindestens in erster Näherung optisch isotrop. Dabei stützen wir uns auf die Erfahrungstat-
sache, daß Messungen des Depolarisations-
grades an einzelnen Atomen, den Edel-
gasen, oder an kugelsymmetrischen Mole-
külen wie CCl_4 einen so kleinen Depolari-
sationsgrad ergeben daß er angesichts
der Schwierigkeit der Messungen von o
nicht mehr unterschieden werden kann
(vgl. auch Abschnitt 4).

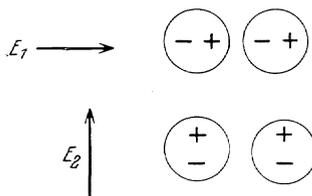


Abb. 2.

Die bei Molekülen beobachtete Anisotropie ist dann eine Folge der wechselseitigen Polarisation durch die in den einzelnen Atomen oder Atomgruppen vom Lichtfeld induzierten elektrischen Momente. Ein Beispiel möge das anschaulich zeigen.

Denken wir uns im Falle des Cl_2 -Moleküls die Polarisationswirkung eines elektrischen Feldes durch zwei gleiche im Mittelpunkt der beiden Cl -Atome induzierte punktförmige Dipole ersetzt, so sieht man (siehe Abb. 2) ein, daß sich in Richtung 1 infolge der wechselseitigen Influenz eine Verstärkung, in Richtung 2 eine Abschwächung der induzierten Momente ergibt, so daß dasselbe äußere elektrische Feld in Richtung 1 eine stärkere Polarisation als in Richtung 2 hervorruft. Daß solche Polarisationwirkungen tatsächlich vorhanden sind und daß sie sich auf die unmittelbar benachbarten Atome beschränken, ergibt sich auch aus anderen Beobachtungen (vgl. S. 171).

Auf Grund dieser Vorstellung sind von SILBERSTEIN (47), RAMANATHAN (41, 42) u. a. quantitative Berechnungen durchgeführt worden. Sind γ_1 und γ_2 die Polarisierbarkeiten der isolierten Atome, wie sie den Atomrefraktionen entnommen werden können, und r der Abstand der Atommittelpunkte, so wird das in Richtung 1 wirkende elektrische Feld E in den Atomen 1 und 2 die Momente μ_1 und μ_2 erzeugen:

$$\begin{aligned}\mu_1 &= \gamma_1 \left(E + \left(\frac{2\mu_2}{r^3} \right) \right) \\ \mu_2 &= \gamma_2 \left(E + \left(\frac{2\mu_1}{r^3} \right) \right).\end{aligned}\tag{11}$$

$\frac{\lambda \cdot \gamma_1 \mu_2}{r^3}$ bedeutet dabei das vom polarisierten Atom 2 im Atom 1 induzierte Moment. In Richtung 2 werden dagegen folgende Momente induziert:

$$\begin{aligned}\mu'_1 &= \gamma_1 \left(E - \frac{\mu_2}{r^3} \right) \\ \mu'_2 &= \gamma_2 \left(E - \frac{\mu_1}{r^3} \right).\end{aligned}\tag{12}$$

Da in unserem Falle $\mu_1 + \mu_2 = b_1 \cdot E$ und $\mu'_1 + \mu'_2 = b_2 \cdot E = b_3 E$ ist, finden wir

$$b_1 = \frac{\gamma_1 + \gamma_2 + \frac{4\gamma_1 \cdot \gamma_2}{r^3}}{1 - \frac{4\gamma_1 \cdot \gamma_2}{r^6}}.\tag{13}$$

$$b_2 = \frac{\gamma_1 + \gamma_2 - \frac{2\gamma_1 \cdot \gamma_2}{r^3}}{1 - \frac{\gamma_1 \cdot \gamma_2}{r^6}}.\tag{14}$$

Zusammen mit den Gleichungen (5) und (6) haben wir also vier Gleichungen für die fünf Größen γ_1 , γ_2 , b_1 , b_2 und r aus denen wir, wenn eine der Unbekannten etwa r aus sonstigen Daten bekannt ist, die anderen vier berechnen können.

Für den Fall eines aus zwei gleichen Atomen, $\gamma_1 = \gamma_2$ bestehenden Moleküls vereinfachen sich die Formeln zu

$$b_1 = \frac{2\gamma_1}{1 - \frac{2\gamma_1}{r^3}} \quad \text{und} \quad b_2 = b_3 = \frac{2\gamma_1}{1 + \frac{\gamma_1}{r^3}}.\tag{15}$$

Man kann aus diesen Gleichungen entweder, wenn b_1 und b_2 aus Δ und n berechnet werden können, γ_1 und r oder umgekehrt wenn r bekannt ist, den Depolarisationsgrad bestimmen.

Wir geben in Tabelle 1 einige der so von CABANNES (6) berechneten Abstände, zusammen mit den aus spektroskopischen Daten abgeleiteten¹ r -Werten, wieder.

¹ Siehe z. B. МЕЧКЕ, R.: Handb. d. Physik 21, 547 (1929).

Tabelle 1.

	Δ beobachtet	$r \cdot 10^8$ berechnet	$r \cdot 10^8$ beobachtet
H_2	0,027	1,44	0,75
O_2	0,064	1,56	1,20
N_2	0,036	1,61	1,22
Cl_2	0,043	2,35	1,98

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung nicht besonders gut. Immerhin erhält man auf diesem Wege aus rein optischen Daten genähert die richtige Größe der Moleküle, und zwar nicht schlechter als nach älteren Methoden¹, was als ein Beweis für das Vorhandensein einer intramolekularen Wechselwirkung angesehen werden darf.

Daß wir keine quantitative Übereinstimmung mit der Erfahrung bekommen, ist nicht weiter erstaunlich und vor allem kein Beweis gegen die Erklärung der molekularen Anisotropie durch die wechselseitige Beeinflussung der polarisierten Atome, da bei der bisherigen Rechnungsweise zwei Dinge vernachlässigt worden sind. Einmal ist es nicht zulässig, das Feld eines polarisierten Atoms in Abständen, die mit dem Atomdurchmesser vergleichbar sind, durch das eines im Mittelpunkt des Atoms lokalisierten punktförmigen Dipols zu ersetzen. Nun ergibt bei dieser Idealisierung die Berechnung eine zu kleine Wechselwirkung oder einen zu kleinen Depolarisationsgrad, d. h. bei Berücksichtigung der über das ganze Atom verteilten Polarisation würde sich aus einem gegebenen r ein größerer Depolarisationsgrad oder umgekehrt aus dem beobachteten Δ ein noch größerer Abstand errechnen. Die Abweichung von der Erfahrung würde also noch schlimmer werden. Es muß daher noch ein anderer im entgegengesetzten Sinne wirkender Einfluß, durch den die Anisotropie verringert wird, vorhanden sein. Dieser Effekt ist durch die Veränderungen in der Elektronenwolke des Atoms beim Einbau in ein homöopolares Molekül gegeben. Wir wollen uns das so vorstellen. Zu den Atompolarisationen γ_1 und γ_2 tragen nur noch die nicht an einer Bindung beteiligten Elektronen bei (γ_1 und γ_2 können also jetzt nicht mehr aus den bekannten Atomrefraktionen der einzelnen isoliert gedachten Atome bestimmt werden), die wir genähert als kugelsymmetrisch um das Atom verteilt annehmen dürfen. Diese Resteلكترونen sind vor allem für die wechselseitige Polarisation oder den Depolarisationsgrad maßgebend. Die zwei Atomen zugehörigen Bindungselektronen werden dagegen im Mittel eine ziemliche Symmetrie der Verteilung besitzen², so daß sie zur Gesamtpolarisation einen weniger

¹ Ein Vergleich mit den aus sonstigen Daten (Kristallgitter, innere Reibung usw.) erhaltenen Abständen ergibt eine viel bessere Übereinstimmung, so daß ursprünglich dieser Weg der Berechnung von r recht brauchbar erschien.

² Sie befinden sich praktisch zwischen den beiden gebundenen Atomen.

anisotropen Beitrag liefern¹. Das ergibt sich schon daraus, daß, je größer der Beitrag dieser gemeinsamen Elektronen zur Gesamtpolarisation ist, desto größer auch die Abweichungen zwischen den beobachteten und berechneten Δ oder r -Werten sind, so ist die Abweichung beim Cl_2 am kleinsten, beim H_2 , wo zwei unpolarisierbare Kerne, Atomrefraktion Null!, innerhalb einer gemeinsamen Elektronenhülle sitzen, am größten. Beim H_2 , wie bei den Hydridmolekülen NH_3 , HCl , H_2S ,

Tabelle 2.

Substanz	Δ beobachtet
HCl	0,008
H_2O	0,0199
H_2S	0,01
NH_3	< 0,01

H_2O , die den Grenzfall bilden, verliert natürlich eine Anwendung der Theorie der atomaren Dipole ihren Sinn. Diese Moleküle haben übrigens alle, auch wenn sie elektrisch unsymmetrisch sind, d. h. ein elektrisches Moment besitzen, einen sehr hohen optischen Symmetriegrad (siehe Tabelle 2). So steht

das HCl -Molekül auch in optischer Hinsicht den Edelgasen Argon oder Krypton sehr nahe.

Für das NO -Molekül würde man einen Depolarisationsgrad erwarten, der zwischen dem von N_2 und O_2 liegt, also $0,036 < \Delta < 0,064$, beobachtet wird aber $\Delta = 0,026$, d. h. beim Zusammenbau eines NO -Moleküls gehen nach CABANNES (6) viel stärkere Umwandlungen in der Elektronenwolke vor sich als beim N_2 - oder O_2 -Molekül, und zwar in dem Sinne, daß die optische Symmetrie des Moleküls wächst. Dasselbe wurde für CO_2 , $\Delta = 0,021$ gelten.

¹ Im Falle des Cl_2 -Moleküls würden wir uns folgende Vorstellung bilden können: Jedes isolierte Cl -Atom enthält 7 äußere, nämlich 2 s - und 5 p -Elektronen. Die beiden s -Elektronen sind kugelsymmetrisch, die p -Elektronen axialsymmetrisch verteilt. Im Molekül befindet sich das die Bindung besorgende Elektronenpaar praktisch zwischen den beiden Kernen, so daß es voraussichtlich zur wechselseitigen Polarisation, d. h. zur Anisotropie keinen wesentlichen Beitrag liefert. Die s -Elektronen sind auch im Molekül kugelsymmetrisch um den Atomrumpf verteilt, die vier verbleibenden p -Elektronen paarweise axialsymmetrisch (die Symmetrieachsen der beiden Paare senkrecht zur Verbindungslinie der Kerne), so daß diese verbleibenden für die wechselseitige Polarisation maßgebenden 6 Elektronen keineswegs kugelsymmetrisch um den Kern verteilt sind. Da wir außerdem nichts Näheres über die Polarisierbarkeit der einzelnen Elektronen wissen, wird das Problem für eine halb wellenmechanische, halb klassische Behandlung zu verwickelt. Vielleicht wäre es aber möglich, rückwärts aus den Abweichungen der unter der Annahme einer kugelsymmetrischen Verteilung berechneten Anisotropie von der beobachteten die Asymmetrie der Ladungsverteilung um die Kerne zu bestimmen, wobei den 6 Elektronen genähert $\frac{6}{8}$ der Polarisierbarkeit des Cl -Oktetts zuzuordnen wären.

² Das spektroskopische Ergebnis, daß die Elektronen in NO weitgehend beiden Atomen [BIRGE, R. T.: *Physic. Rev.* **28**, 1157 (1926)] zuzuordnen sind, würde damit im Einklang stehen. Der Unterschied zwischen N_2 und CO , die spektroskopisch ganz ähnlich sind, bleibt aber auf dieser Grundlage unverstänlich.

HAVELOCK (20, 21) hat die Rechnungen auf dreiatomige Moleküle ausgedehnt. Dabei spielt der Winkel zwischen den Verbindungslinien des Zentralatoms mit den beiden Außenatomen eine maßgebende Rolle, so daß sich hier eine prinzipielle Möglichkeit eröffnet, diesen Winkel zu berechnen, nur ist vorläufig wegen des unbekanntenen Einflusses der Bindungselektronen eine quantitative Berechnung ausgeschlossen.

Immerhin geben die Berechnungen des Depolarisationsgrades von CABANNES (6) und RAMANATHAN (42, 43) bei einigen gestreckten dreiatomigen Molekülen (siehe Tabelle 3) recht befriedigende Übereinstimmung. Wie nach dem oben Gesagten zu erwarten, sind die beobachteten Werte kleiner als die berechneten.

Tabelle 3.

	Δ berechnet CABANNES	Δ berechnet RAMANATHAN	Δ experimentell
N_2O	0,133	0,157	0,125
CO_2	0,094	0,108	0,098
CS_2	0,125	0,125	0,115

Auch über die Reichweite der Polarisationswirkungen innerhalb der Moleküle sagen uns die Messungen des Depolarisationsgrades etwas aus. Würde sich nämlich die gegenseitige Beeinflussung der Atome auf das ganze Molekül erstrecken, so würde der Depolarisationsgrad mit länger werdendem Molekül zunehmen, während wir bei den höheren Kohlenwasserstoffen praktisch Konstanz des Depolarisationsgrades finden. Dazu kommt die Tatsache, daß die beobachteten Depolarisationsgrade nie über 0,15 hinausgehen, während sie theoretisch für den Fall vollkommenere Anisotropie $b_2 = b_3 = 0$ den Wert 0,5 erreichen sollten. Das ist nur verständlich, wenn die Polarisationswirkung auf die unmittelbar benachbarten Gruppen beschränkt bleibt. Analoge Schlüsse auf die Stärke und Reichweite der gegenseitigen Beeinflussung induzierter oder permanenter Dipole lassen sich aus dem Verlauf der elektrischen Momente in homologen Reihen [STUART (51)] oder aus den Unterschieden zwischen der inneren Energie von isomeren disubstituierten Benzolen ziehen¹. Auch Absorptionsmessungen zeigen, daß ein Einfluß über die $-CH_2-CH_2-$ Gruppe praktisch nicht vorhanden ist². Sobald dagegen ungesättigte Gruppen auftreten, einfache oder konjugierte Doppelbindungen, steigt, wie chemische und physikalische Erfahrungen zeigen, die Reichweite infolge der größeren Polarisierbarkeit dieser Systeme beträchtlich an. Dementsprechend sind die Depolarisationsgrade beim Äthan 0,016, beim Äthylen 0,03 und beim Acetylen 0,12.

Fassen wir zusammen, so können wir sagen, daß die Erklärung der optischen Anisotropie durch eine wechselseitige Influenz der polari-

¹ STUART, H. A. Erscheint im Journ. of amer. Chem. Soc.

² HENRI, V.: Etudes de photochimie.

sierten Atome den Beobachtungen, soweit wir das erwarten können, gerecht wird und mit allen sonstigen Erfahrungen im Einklang steht.

Es erhebt sich jetzt nur noch die Frage, wie weit wir berechtigt sind, irgendeinem Molekül ohne Rücksicht auf seine sonstigen geometrischen Eigenschaften in optischer Hinsicht die Symmetrie eines Ellipsoides zuzuschreiben. Es läßt sich nun theoretisch zeigen¹, daß jedes Molekül, das aus isotropen Atomen besteht, dessen Anisotropie also nur eine Folge der wechselseitigen Influenz ist, immer die Symmetrie eines dreiachsigen Ellipsoides besitzt, d. h. ein sogenanntes LANGEVIN-Molekül ist, auch wenn die geometrische Anordnung der Atome noch so unsymmetrisch ist.

Bei unserer Zerlegung der Elektronen in solche, die das einzelne Atom symmetrisch umgeben, also eine isotrope Atompolarisation liefern, und in die nur eine kleine Unsymmetrie ergebenden Bindungselektronen wird die Bedingung isotroper Elektronenwolken um das Atom genähert erfüllt sein. So ist z. B. bei einem an vier anderen Atomen gebundenen C-Atom das resultierende Elektronenoktett natürlich kugelsymmetrisch verteilt. Das ist nicht der Fall bei einem etwa an ein C-Atom gebundenem Cl-Atom. Hier tragen aber wieder die Bindungselektronen nur wenig, etwa $\frac{1}{4}$, zur Oktettrefraktion des Cl bei².

Auch wenn die einzelnen Atome nicht isotrop polarisierbar wären, würde das Molekül natürlich mindestens den Symmetriegrad seiner geometrischen Struktur besitzen, es würde also das CCl_4 -Molekül, solange nun die Cl-Atome die Ecken eines regulären Tetraeders einnehmen, in jedem Falle Kugelsymmetrie besitzen.

Wir werden also keinen wesentlichen Fehler begehen, wenn wir nicht aktiven organischen Molekülen beliebiger Struktur in optischer Hinsicht die Symmetrie eines dreiachsigen Ellipsoides zuschreiben.

4. Depolarisationsgrad und Molekülstruktur. Die Ausführungen des vorhergehenden Abschnittes haben ergeben, daß wir im allgemeinen aus den Daten der Lichtzerstreuung allein nur qualitative Schlüsse ziehen können. Dazu kommt, daß Messungen des Depolarisationsgrades mit großen Schwierigkeiten verknüpft sind, besonders wenn Δ oder n sehr klein werden und daß darum ihre Genauigkeit nicht groß sein kann (bei den üblichen organischen Molekülen ist $\Delta \sim 0,02$)³.

Die Edelgase: Bei den Edelgasen (siehe Tabelle 4) findet sich durchweg ein sehr kleiner Depolarisationsgrad, die Zahlen für Helium und Neon sind zu unsicher, um diskutiert werden zu können.

¹ Vgl. CABANNES, J.: La diffusion de la lumière, p. 20 ff. Paris 1929.

² Eine Zwischenstellung würde das O-Atom mit zwei einfachen Bindungen einnehmen, wo die Bindungselektronen die Hälfte der Oktettrefraktion ausmachen, aber natürlich viel symmetrischer verteilt sind.

³ Wegen der Meßmethodik vgl. GANS, R.: Handb. d. exper. Physik 19 und CABANNES, J.: La diffusion de la lumière. Paris 1929.

Tabelle 4.

	Δ beobachtet	Beobachter ¹
Helium	0,065	STRUTT 1920
Neon	0,01	CABANNES und GRANIER 1923
Argon	0,0055	CABANNES 1920
Krypton	0,0055	CABANNES und LEPAPE 1924
Xenon	0,0055	CABANNES und LEPAPE 1924
CCl_4	0,0077	CABANNES und GRANIER 1926
CCl_4	0,0050	RAO 1927
CH_4	0,015	CABANNES und GAUZIT 1925.

CABANNES (4) glaubt mit Sicherheit bei Argon, Krypton und Xenon einen endlichen Depolarisationsgrad nachgewiesen zu haben. Dieser endliche Depolarisationsgrad, dem immer noch eine ganz beträchtliche Unsymmetrie nämlich $\frac{b_1 - b_2}{\gamma} \sim 0,2$ entsprechen würde, ist aber mit den Vorstellungen der Wellenmechanik ganz unverträglich. Denn nach UNSÖLD² Rechnungen besitzen die Edelgase, überhaupt alle Systeme mit abgeschlossenen Schalen, in erster Näherung, d. h. unter Vernachlässigung der Polarisierbarkeit, Kugelsymmetrie. Die Berücksichtigung der Effekte höherer Ordnung wird voraussichtlich nicht zu Unsymmetrien führen, und wenn doch, dann sicher nicht zu solchen, die mit den aus dem Depolarisationsgrad folgenden vergleichbar sind. Dazu kommt als Einwand von experimenteller Seite, daß der von CABANNES (5) und später von RAO (44) an CCl_4 beobachtete Depolarisationsgrad, der von derselben Größenordnung ist, sicher viel zu groß ist. Denn aus STUARTS (50) Messungen der KERR-Konstanten von CCl_4 , die wegen der großen Polarisierbarkeit des CCl_4 viel genauer sind (siehe Abschnitt 9), ergibt sich eine viel kleinere Unsymmetrie, die von der vollkommenen Kugelsymmetrie nicht mehr unterschieden werden kann und der ein Depolarisationsgrad zwischen 0 und 0,0015! entsprechen würde. Es ist zweifelhaft, ob Depolarisationsgrade von dieser Größenordnung überhaupt noch sicher zu messen sind.

Es muß also die Frage nach dem endlichen Depolarisationsgrad bei den Edelgasen als experimentell unentschieden angesehen werden. Wir werden erwarten dürfen, daß, wenn überhaupt Unsymmetrien da sind, sie ungleich kleiner sind.

Tetrachlorkohlenstoff. Das CCl_4 -Molekül hat sicher Tetraederstruktur, da eine andere Anordnung der vier *Cl*-Atome bei der großen Polarisierbarkeit derselben einen beträchtlichen Depolarisationsgrad ergeben würde.

Methan. Für dieses Molekül ist ein Depolarisationsgrad von 0,015 beobachtet worden. Zur Erklärung dieser Unsymmetrie hat CABANNES (5, 6) eine Anisotropie des *C*-Atoms selbst angenommen, was nach den

¹ LANDOLT-BÖRNSTEIN: Erg.-Bd. 2 (1930).

² UNSÖLD, A.: Ann. Physik 82, 355 (1925).

Vorstellungen des alten BOHR-STONERSchen Schemas ganz verständlich erschien. Diese Anisotropie der Elektronenwolke sollte dann beim CCl_4 -Molekül wegen der starken Polarisierbarkeit der Cl -Atome durch die Symmetrie des Gesamtmoleküls überdeckt werden. Nach der Wellenmechanik ist natürlich auch beim C -Atom eine solche Unsymmetrie nicht zu verstehen. Dagegen ist es denkbar, daß beim CH_4 wegen der Wechselwirkung der H -Atome ein deformiertes Tetraeder entsteht. Ein solches Modell, das allen Beobachtungen am CH_4 gerecht wird, hat schon früher HUND¹ auf Grund von Polarisationsbetrachtungen vorgeschlagen (s. Abb. 3). Die H -Kerne bilden vier der acht Eckpunkte einer quadratischen Säule, die auch breiter als höher sein kann; das C -Atom liegt in der Mitte. Dieses Modell besitzt kein elektrisches Moment, erklärt die optische Unsymmetrie und ist auch besser mit dem ultraroten Spektrum, das auf zwei verschiedene Trägheitsmomente hinweist, vereinbar. Da auch bei Methan zuverlässige Messungen von Δ

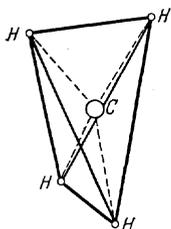


Abb. 3. Mögliche Gestalt von CH_4 nach HUND, Fig. 3. Aus Leipziger Vorträgen 1929.

schwierig sind, wäre es sehr wünschenswert, die Frage nach der Anisotropie des Methans durch eine Untersuchung der RAMAN-Rotationsfeinstruktur an der erregenden Linie selbst zu entscheiden (vgl. Abschnitt 2).

Dreiatomige Moleküle. Wie schon im vorhergehenden Abschnitt erwähnt, haben CABANNES (6) und RAMANATHAN (41, 42) unter der Annahme eines gestreckten Moleküls die Depolarisationsgrade einiger dreiatomiger Moleküle berechnet. Aus der recht befriedigenden Übereinstimmung mit den beobachteten Werten (siehe Tabelle 3) darf man schließen, daß die aufgeführten Moleküle der Kohlensäure, des

Schwefelkohlenstoffs und des Stickoxyduls tatsächlich gestreckt oder mindestens sehr stumpfwinklig sind. Die gestreckte Gestalt des CO_2 -Moleküls folgt auch aus anderen Beobachtungen, am direktesten wohl aus dem Nichtvorhandensein eines elektrischen Momentes², dasselbe gilt für CS_2^* und N_2O^{**} . Kleine Abweichungen von der gestreckten Gestalt würden sich aber aus dem Depolarisationsgrad nicht erkennen lassen, da die Formeln gegen kleine Winkeländerungen sehr unempfindlich sind. Erst wenn größere Winkel, etwa Tetraederwinkel der organischen Chemie zur Diskussion stehen, kann man aus der Lichtzerstreuung allein etwas aussagen.

Das sonstige, ziemlich reichhaltige Material über organische Dämpfe ist vor allem von CABANNES (6) diskutiert worden, der auch in einigen

¹ HUND, F.: Leipziger Vorträge 1929, 78.

² STUART, H. A.: Z. Physik 47, 457 (1928).

* ZAHN, C. T.: Physic. Rev. 35, 848 (1928).

** GHOSH, MAHANTI, MUKHERJEE: Z. Physik 58, 200 (1929).

Fällen die Valenzwinkelung am C-Atom nachweisen konnte. Eine Diskussion des gesamten Materials führt aber zu Widersprüchen, offenbar wegen der Unsicherheit der Messungen. Wir gehen deshalb nicht näher darauf ein.

Sehr schön läßt sich die Abnahme des beobachteten Depolarisationsgrades mit zunehmender geometrischer Symmetrie des Moleküls nach WOLF, BRIEGLEB u. STUART (60) bei einigen isomeren, normalen und verzweigten Alkoholen zeigen (vgl. Tabelle 5).

Tabelle 5.

Stoff	Formel	100 Δ
Butylalkohol	$H_3C - CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$	1,7
Isobutylalkohol	$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} \rangle CH \cdot CH_2OH$	0,8
Tertiärbutylalkohol	$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} \rangle COH$	0,7
Amylalkohol	$H_3C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2CH_2OH$	1,3
Isoamylalkohol	$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} \rangle CH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$	1,1

Die verzweigten Verbindungen sind also, wie im Sinne der Theorie der induzierten Dipole zu erwarten ist, auch optisch symmetrischer. Da Isoverbindungen ganz allgemein einen tieferen Siedepunkt und, soweit gemessen, auch kleinere VAN DER WAALSSsche Konstanten haben, folgt, daß diese Größen nicht nur von der mittleren Polarisierbarkeit, sondern auch von der Asymmetrie des Moleküls abhängen müssen.

Ungesättigte Verbindungen haben immer einen viel größeren Depolarisationsgrad als die gesättigten. Diese Zunahme (siehe Tabelle 6) erklärt sich zwanglos aus dem Anwachsen der Molekularrefraktion bzw. der Atomrefraktionen und der daraus resultierenden größeren Wechselwirkung innerhalb der $C=C$ - oder $C \equiv C$ -Gruppe.

Tabelle 6.

100 Δ		
Äthan 1,6	Äthylen 3,0	Acetylen 12,0
Isopentan 1,3	Isoamylen 2,4	
Cyclohexan 1,0	Cyclohexan 2,2	Benzol 4,45
	Methylcyclohexan 2,2	Toluol 4,3

Schließlich sei noch auf ein interessantes Ergebnis hingewiesen, das CABANNES (6) bei der Reihe Cyclohexylpropan, -butan, -pentan und -hexan erhalten hat. Die Messungen, die allerdings an Flüssigkeiten gemacht worden sind, was aber hier für das zu diskutierende Ergebnis

belanglos ist, ergeben für den Depolarisationsgrad bei 12° und mit weißem Licht folgende Werte:

Cyclohexylpropan	0,51
Cyclohexylbutan	0,32
Cyclohexylpentan	0,51
Cyclohexylhexan	0,32.

Es unterscheiden sich also deutlich die gerad- und ungeradzahligen Ketten, eine Tatsache, die hier und bei anderen homologen Reihen den Chemikern längst bekannt ist. Das etwas entsprechende bei den Alkoholen oder gesättigten Kohlenwasserstoffen nicht auftritt, läßt sich vorläufig nicht erklären und zeigt wiederum, daß wir die feineren Zusammenhänge zwischen Molekülbau und optischer Anisotropie noch kaum qualitativ kennen.

Eine sorgfältige Wiederholung und Erweiterung der bisherigen Beobachtungen wäre sehr wünschenswert, da hier zweifellos viele feinere Fragen nach der Struktur und der intramolekularen Wechselwirkung, vor allem im Zusammenhang mit KERR-Effektmessungen beantwortet werden könnten.

III. Elektrooptischer Kerr-Effekt¹ und Molekülbau.

5. **Theorie des Kerr-Effekts.** Von I. KERR² ist 1875 nachgewiesen worden, daß durchsichtige isotrope Körper in hohen elektrischen Feldern anisotrop, d. h. doppelbrechend werden. Schickt man linear polarisiertes Licht durch ein Medium senkrecht zur Richtung eines angelegten homogenen elektrischen Feldes hindurch, so ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit für Licht, dessen elektrischer Vektor parallel bzw. senkrecht zum elektrischen Felde schwingt, verschieden, so daß beide Komponenten nach Durchlaufen einer vom Felde beeinflussten Wegstrecke l einen Gangunterschied $\Delta\lambda$ erhalten, der durch das KERRsche Gesetz gegeben ist.

$$\Delta\lambda = B \cdot l \cdot E^2. \quad (16)$$

Messen wir l in Centimeter und E in absoluten Einheiten, so ist B eine für die Substanz charakteristische, von der Wellenlänge, der Dichte und der Temperatur abhängige Konstante, die sogenannte KERR-Konstante. Andererseits ist

$$\Delta\lambda = \frac{l}{\lambda} (n_p - n_s), \quad (17)$$

wenn n_p und n_s die Brechungsindizes für Licht, dessen elektrischer Vektor \parallel bzw. \perp zum elektrischen Felde schwingt und λ die Wellenlänge im Vakuum bedeuten, so daß wir erhalten

¹ Im Gegensatz zum magnetischen Kerr-Effekt, der in der Änderung der Polarisation besteht, wenn linear polarisiertes Licht an einem ferromagnetischen Körper im Magnetfelde reflektiert wird.

² KERR, I.: Philosophic. Mag. (4), 50, 337 (1875).

$$B = \frac{n_p - n_s}{\lambda} \cdot \frac{1}{E^2} = \frac{n_p - n_s}{\lambda_0 \cdot n} \cdot \frac{1}{E^2}. \quad (18)$$

λ_0 und n beziehen sich auf das feldfreie Medium.

Eine oft gebrauchte und für unsere Zwecke geeignetere Definition der KERR-Konstanten ist die folgende:

$$K = B \lambda_0 = \frac{n_p - n_s}{n} \cdot \frac{1}{E^2}, \quad (19)$$

da K bei Gasen von der Wellenlänge praktisch unabhängig wird.

Zur Erklärung der elektrischen Doppelbrechung sind eine Reihe von Theorien¹ aufgestellt worden (vgl. z. B. die Darstellung von G. SZIVESSY im Handbuch der Physik, Bd. XXI, S. 743 oder den von R. LADENBURG in MÜLLER-POUILLET'S Lehrbuch der Physik II, 2, 222I, 1929), die sich vor allem durch die von ihnen geforderte Temperaturabhängigkeit unterscheiden. Es besteht heute kein Zweifel mehr darüber, daß die sogenannte

¹ Die Theorien des KERR-Effektes lassen sich nach HERZFELD (22) zusammenfassend so darstellen: Nach der Dispersionsgleichung

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{\rho}{M} \sum \frac{A_i}{\nu_{oi}^2 - \nu^2}.$$

(ν_{oi} die Schwingungszahl; A_i die Stärke des i ten Absorptionsstreifens) muß jede im elektrischen Felde beobachtete Änderung des Brechungsindex durch eine Einwirkung dieses Feldes auf die Lage oder die Stärke der Absorptionsstreifen hervorgerufen sein. Da der Brechungsindex für \parallel und \perp zum Felde schwingendes Licht verschieden beeinflußt wird, muß die Einwirkung des Feldes auf die Absorptionsstreifen für beide Polarisationsrichtungen verschieden sein. Die verschiedenen Gruppen des KERR-Effektes unterscheiden sich nun dadurch, daß die eine, die auf dem Boden der klassischen Licht- und Elektronentheorie stehende VOIGTSche Theorie, eine Beeinflussung der Lage der Absorptionsstreifen, Starkeffekt, die andere nur eine Änderung in der Stärke der Absorptionsstreifen annimmt. Dieser zweiten Möglichkeit entspricht die Theorie von LANGEVIN und BORN. Das dieser Theorie im einfachsten Falle zugrunde liegende, anisotrope, rotationssymmetrische Molekül (z. B. Cl_2) besitzt zwei Eigenfrequenzen, Absorptionslinien, jede mit charakteristischen ν_0 und A -Werten, die eine in der Hauptachse, die andere senkrecht dazu schwingend. Ohne Feld haben die Moleküle alle beliebigen Richtungen. Im Felde stellen sie sich so ein, daß die Achse größter Polarisierbarkeit, die Hauptachse, vorwiegend in die Feldrichtung fällt, so daß die parallel zum Felde schwingende Lichtkomponente vor allem von der Schwingung in der Hauptachse, die dazu senkrecht schwingende Komponente dagegen von der anderen Absorptionslinie beeinflußt wird. In dieser Weise erklärt sich die Verstärkung des einen Absorptionsstreifens auf Kosten des anderen. Die von der VOIGTSchen Theorie geforderte Aufspaltung der Absorptionslinie in eine in der Feldrichtung und in eine senkrecht dazu polarisierte Linie, quadratischer Starkeffekt, der von R. LADENBURG und H. KOPFERMANN (Ann. Phys. 78, 659, 1925) an der D_2 -Linie experimentell gefunden worden ist, ist außerhalb der Absorptionsstreifen so gering, daß die darauf beruhende Doppelbrechung neben der durch Orientierung hervorgerufenen vernachlässigt werden kann. So findet LANGEVIN, daß bei Schwefelkohlenstoff die beobachtete Doppelbrechung etwa tausendmal größer als die nach der VOIGTSchen Theorie berechnete ist.

^{*} Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften. X.

Orientierungstheorie von LANGEVIN-BORN-GANS alle Beobachtungen richtig wiedergibt. So ist vor allem die von ihr geforderte Temperaturabhängigkeit durch STUARTS (52) Messungen der KERR-Konstanten an Gasen bei verschiedenen Temperaturen (siehe Abschnitt 6) sichergestellt worden. Wir werden uns daher im folgenden nur mit dieser Theorie beschäftigen und uns wieder auf Moleküle mit mindestens rhombischer Symmetrie, d. h. auf nicht aktive Moleküle beschränken.

Das einzelne Molekül ist optisch anisotrop, beeinflusst also die einfallende Lichtwelle verschieden, je nachdem wie der erregende elektrische Vektor zu den optischen Achsen des Moleküls orientiert ist. Da alle Richtungen gleich wahrscheinlich sind, macht sich diese Anisotropie des Einzelmoleküls ohne Feld nicht bemerkbar, d. h. das Medium ist isotrop. Erst in einem äußeren elektrischen Felde werden die Moleküle ausgerichtet und es resultiert eine Anisotropie des Mediums. Die Einstellung erfolgt aus zwei Gründen. Einmal werden sich anisotrope Moleküle ohne ein permanentes elektrisches Moment in die Lage kleinster potentieller Energie einzustellen suchen, d. h. so, daß die Achse größter Polarisierbarkeit möglichst in die Feldrichtung zu liegen kommt.

Sind außerdem noch feste Dipole vorhanden, so werden sich diese ebenfalls in die Feldrichtung einstellen. Dieser Ausrichtung der Moleküle wirkt die Temperaturbewegung entgegen, so daß ein statistisches, temperaturabhängiges Gleichgewicht entsteht. Nach dem MAXWELL-BOLTZMANNschen Satz ist für die Einstellung das Verhältnis $\frac{U}{kT}$ maßgebend. Nun ist die potentielle Energie U eines Dipols im elektrischen Felde $\mu \cdot E \cdot \cos \vartheta$ (ϑ der Winkel zwischen Feld- und Momentrichtung), so daß man zunächst einen Effekt proportional $\frac{E}{T}$ erwarten würde. Nun ist aber [vgl. HERZFELD (22)] durch $\frac{\mu E}{kT}$ nur der Überschuß der Dipole bestimmt, die etwa der positiven Kondensatorplatte ihr negatives Ende zukehren, über diejenigen, die der Platte das positive Ende zukehren. Dieser Effekt ist also nur für die polaren Eigenschaften des Mediums, wie Dielektrizitätskonstante und Paramagnetismus maßgebend, während es für die Beeinflussung einer Lichtwelle gleichgültig ist, ob ein Dipol parallel oder antiparallel zum Felde liegt. Maßgebend ist dafür nur der Überschuß der Moleküle, deren Moment parallel zum Felde liegt, über diejenigen, deren Moment senkrecht zum Felde steht, und dieser ist durch das Quadrat $\left(\frac{\mu \cdot E}{kT}\right)^2$ bestimmt.

Bei einem dipollosen Molekül ist dagegen die potentielle Energie von vornherein $\sim \gamma E^2$, und da hier kein Molekül „falsch“ liegen kann, werden die mit der Achse größter Polarisierbarkeit in die Feldrichtung fallenden Moleküle ausschließlich den dazu senkrechten gerichteten entnommen, so daß für die Anisotropie des Mediums jetzt $\frac{\gamma E^2}{kT}$ maßgebend

ist, d. h. dipollose Moleküle geben einen KERR-Effekt proportional $\frac{1}{T}$ und Dipolmoleküle einen solchen proportional $\frac{1}{T^2}$.

Der Einfluß der Anisotropie der Polarisierbarkeit ist von LANGEVIN (26, 27), der der permanenten Momente von BORN (2, 3) und in erweiterter Form von GANS (15) behandelt worden¹.

Wegen der Durchrechnung im einzelnen, auf die hier verzichtet werden muß, sei auf die Darstellung von DEBYE im Handbuch der Radiologie, Bd. VI, S. 745 ff., 1925 verwiesen. Wir geben hier nur die Endformel, die die KERR-Konstante K mit den charakteristischen Größen des Moleküls, den Polarisierbarkeiten und dem festen Moment μ verknüpft und die daher der Ausgangspunkt für alle weiteren Betrachtungen ist.

$$K = \frac{(n^2 - 1) \cdot (n^2 + 2)}{4 \cdot n} \cdot \left(\frac{\Theta_1 + \Theta_2}{\gamma} \right) \cdot \left(\frac{\epsilon + 2}{3} \right)^2, \quad (20)$$

dabei ist

$$\Theta_1 = \frac{1}{45 k T} \left[(a_1 - a_2)(b_1 - b_2) + (a_2 - a_3)(b_2 - b_3) + (a_3 - a_1)(b_3 - b_1) \right], \quad (21)$$

$$\Theta_2 = \frac{1}{45 k^2 T^2} \left[(\mu_1^2 - \mu_2^2)(b_1 - b_2) + (\mu_2^2 - \mu_3^2)(b_2 - b_3) + (\mu_3^2 - \mu_1^2)(b_3 - b_1) \right]. \quad (22)$$

Dabei bedeuten k die BOLTZMANNsche Konstante, T die absolute Temperatur, γ die mittlere optische Polarisierbarkeit, b_1 , b_2 und b_3 die optischen, a_1 , a_2 und a_3 die elektrostatischen Polarisierbarkeiten entlang drei Hauptachsen des Moleküls und die μ_i die Komponenten des festen elektrischen Momentes in diesen drei Richtungen. Die KERR-Konstante K ist also von der Wellenlänge fast unabhängig und ändert sich nur soweit, wie die Differenzen $b_n - b_m$ von λ abhängen.

In der Ableitung dieser Formeln steckt die Voraussetzung, daß die Hauptachsen des optischen und des elektrostatischen Polarisationsellipsoides zusammenfallen. Da die Atomverschiebungspolarisation (der Ultrarotbeitrag) nur etwa 10% oder weniger der Elektronenpolarisation ausmacht und meist ziemlich isotrop verteilt sein wird, ist diese Voraussetzung im allgemeinen genügend erfüllt.

Weiter wird vorausgesetzt, daß die Moleküle sich gegenseitig nicht beeinflussen, d. h., daß keine Assoziation oder wechselseitige Influenz vorliegt. Für den Idealfall der vollkommen ungeordneten Verteilung läßt sich das am Molekül angreifende Feld durch

$$F = E + \frac{4\pi}{3} P = E \frac{\epsilon + 2}{3} \quad (23)$$

darstellen (daher der Faktor $\left(\frac{\epsilon + 2}{3}\right)^2$ in Formel 20).

¹ Die Theorie der elektrischen Doppelbrechung aktiver Stoffe ist von R. DE MALLEMANN entwickelt worden, vgl. z. B. Ann. de Phys. 2, 187—237, 1924 oder den Artikel von H. SZIVESSY im Hdb. d. Physik XXI, 763, 1929.

Diese Annahme trifft aber, wie wir heute wissen (vgl. Abschnitt 10), nicht einmal bei dipollosen Flüssigkeiten zu, so daß Formel (22) nur für Gase und Dämpfe richtig ist. Wir können also, solange uns die Erweiterung der Theorie auf Flüssigkeiten nicht gelingt, nur Beobachtungen an Gasen und Dämpfen molekulartheoretisch verwerten. Für den Dampfzustand, auf den wir uns daher im folgenden beschränken wollen, vereinfacht sich dann Formel (22) unter Benutzung von (2) wie folgt:

$$K = 3 \pi N \cdot (\Theta_1 + \Theta_2) = K_1 + K_2. \quad (24)$$

N bedeutet die Zahl der Moleküle pro Kubikzentimeter¹.

Es gehen in den KERR-Effekt also zwei Glieder ein, eines von der Asymmetrie in der optischen und elektrostatischen Polarisierbarkeit herührend, das wir als das Anisotropieglied K_1 bezeichnen wollen und ein zweites, das Dipolglied K_2 , in das neben der optischen Anisotropie noch die festen elektrischen Momente eingehen. Beide Glieder unterscheiden sich, wie schon erwähnt, durch ihre Temperaturabhängigkeit.

Das Anisotropieglied. Betrachten wir zunächst nur dipolfreie Moleküle, bei denen also $\Theta_2 = 0$ wird, so läßt sich Θ_1 direkt aus der Messung der KERR-Konstanten entnehmen. Bei Dipolmolekülen ist es prinzipiell möglich Θ_1 und Θ_2 aus Messungen der Temperaturabhängigkeit der KERR-Konstanten zu bestimmen. Erfahrungsgemäß ist aber Θ_2 meist viel größer als Θ_1 , so daß es im allgemeinen zweckmäßiger ist, Θ_1 aus Messungen des Depolarisationsgrades zu berechnen. Wir setzen dabei nach dem Vorgang von GANS (16), der zuerst den Zusammenhang zwischen der KERR-Konstanten und dem Depolarisationsgrad bei der molekularen Lichtstreuung erkannt hat.

$$\frac{a_1}{b_1} = \frac{a_2}{b_2} = \frac{a_3}{b_3} = \frac{n_\infty^2 - 1}{n^2 - 1} = \frac{n_\infty - 1}{n - 1} \quad (25)$$

(n_∞ der Brechungsindex für unendlich lange Wellen, also einschließlich des Beitrages der ultraroten Eigenschwingungen) oder bei dipolfreien

$$\text{Substanzen } \frac{a_1}{b_1} \dots = \frac{\varepsilon - 1}{n^2 - 1}.$$

Das ist natürlich nur angenähert richtig, aber wegen des kleinen Ultrarotbeitrages wird der Fehler im allgemeinen ein paar Prozent nicht übersteigen².

¹ R. DE L. KRONIG (24, 25) hat, von der KRAMERSSchen Dispersions-
theorie ausgehend, eine Theorie des KERR-Effektes zunächst für zweiatomige
Dipolgase entwickelt. Dabei erhält er für das Dipolglied, das allein berück-
sichtigt wird, dieselbe Temperaturabhängigkeit, wie sie die klassische
Theorie ergibt. Doch unterscheidet sich in dem einzigen durchgerechneten
Spezialfall eines vollkommen anisotropen Moleküls, das nur senkrecht zur
Momentrichtung, Kernverbindungsline, polarisierbar ist, sein Wert für die
KERR-Konstante um den Faktor 1,5 von dem der klassischen Theorie.

² Der Fehler wird größer, wenn, wie im Falle des HCl (siehe Abschnitt 8),
nur eine einzige, relativ sehr starke, vollkommen anisotrope Kernschwingung
vorliegt.

Wir erhalten somit aus (23)

$$\Theta_1 = \frac{1}{45 \cdot k T} \cdot \frac{n_\infty - 1}{n - 1} \left[(b_1 - b_2)^2 + (b_2 - b_3)^2 + (b_3 - b_1)^2 \right] \quad (26)$$

und im Verein mit Gleichung (5)

$$\Theta_1 = \frac{1}{2 \cdot k \cdot T} \cdot \frac{(n_\infty - 1)(n - 1)}{\pi^2 \cdot N^2} \cdot \frac{\mathcal{A}}{6 - 7 \mathcal{A}} \quad (27)$$

oder

$$\begin{aligned} K_1 &= 3 \pi N \Theta_1 = \frac{3}{2 \cdot k T} \cdot \frac{(n_\infty - 1)(n - 1)}{\pi \cdot N} \cdot \frac{\mathcal{A}}{6 - 7 \mathcal{A}} \\ &= 4,72 \cdot 10^{-7} \cdot (n_\infty - 1)(n - 1) \cdot \frac{\mathcal{A}}{6 - 7 \mathcal{A}} \end{aligned} \quad (28)$$

gültig für ideale Gase bei $p=760$ mm und bei beliebiger Temperatur, wenn n_∞ und n die Brechungsindizes bei der betreffenden Temperatur bedeuten.

Bei dipollosen Molekülen läßt sich mittels der aus obigem folgenden Beziehung

$$K = K_1 = \frac{3}{10 \cdot k \cdot T} \cdot \frac{(n_\infty - 1)(n - 1)}{\pi \cdot N} \cdot \delta^2, \quad (29)$$

die Anisotropie eines Moleküls definiert als

$$\delta^2 = \frac{(b_1 - b_2)^2 + (b_2 - b_3)^2 + (b_3 - b_1)^2}{2 [b_1 + b_2 + b_3]},$$

unabhängig von der Methode der Lichtzerstreuung aus dem KERR-Effekt bestimmen, so daß wir hier eine weitere und zuverlässigere Methode zur Bestimmung der optischen Anisotropie eines Moleküls erhalten [STUART (48)].

Das Dipolglied. Besitzt das Molekül ein elektrisches Moment normaler Größe, so ist fast immer Θ_1 klein gegen Θ_2 , so daß für die Berechnung von Θ_2 aus der KERR-Konstante die Unsicherheit in Θ_1 , die viel mehr durch die Ungenauigkeit der Messungen von \mathcal{A} als durch die nicht streng richtige Beziehung (25) bedingt ist, praktisch keine Rolle spielt. Sind Θ_1 und Θ_2 von derselben Größenordnung, so kann man sie beide aus der Temperaturabhängigkeit von K erhalten.

Da Θ_2 von der optischen Anisotropie und dem elektrischen Moment abhängt, ist es auch bei Dipolmolekülen mit einer Symmetrieachse, zumal μ und n meist gut bekannt sind, möglich, die Anisotropie $b_1 - b_2$ aus der KERR-Konstanten allein zu bestimmen¹ [STUART (48)].

Das Vorzeichen des KERR-Effekts. Die Beobachtungen zeigen, daß die KERR-Konstante von Substanz zu Substanz nicht nur ganz erheblich ihren absoluten Betrag, sondern auch das Vorzeichen ändert. Das Anisotropieglied ist notwendig positiv, es sei denn, daß in einem Molekül die Achsen der maximalen elektrostatischen und optischen Polarisier-

¹ Selbstverständlich ist es auch umgekehrt möglich, aus \mathcal{A} , K und n das elektrische Moment zu bestimmen, wie das RAMAN und KRISHNAN (38) schon früher getan haben. Wegen der Ungenauigkeit der \mathcal{A} -Werte ist aber der umgekehrte Weg heute vernünftiger.

barkeit einen großen Winkel miteinander bilden, was ganz unwahrscheinlich und noch nie beobachtet worden ist¹. Das negative Vorzeichen kann also seine Ursache nur im Dipolglied haben, d. h. nur bei Vorhandensein eines elektrischen Momentes auftreten, was durch das gesamte Beobachtungsmaterial, auch an Flüssigkeiten, bestätigt wird. Negativ kann aber Θ_2 nur dann werden, wenn die Richtung des elektrischen Momentes nicht mit der Richtung der maximalen Polarisierbarkeit zusammenfällt, sondern auf dieser Richtung senkrecht (wenigstens genähert) steht. Da andererseits die Richtung der größten Polarisierbarkeit meist in die der größten geometrischen Ausdehnung des Moleküls fällt, hat man sehr oft die Möglichkeit, den Winkel zwischen dem elektrischen Moment und der Achse der größten optischen Polarisierbarkeit und damit die Struktur des Moleküls zu bestimmen (siehe die Beispiele in Abschnitt 9).

Einfach übersehen läßt sich der Fall, daß das Molekül eine Symmetrieachse hinsichtlich seiner Polarisierbarkeit besitzt, d. h. daß etwa $b_2 = b_3$ und $a_2 = a_3$ wird. Dann vereinfacht sich Formel (22) zu

$$\Theta_2 = \frac{1}{45 \cdot k^2 \cdot T^2} (2\mu_1^2 - \mu_2^2 - \mu_3^2) (b_1 - b_2). \quad (30)$$

Ist das elektrische Moment um den Winkel φ gegen die Symmetrieachse b_1 geneigt, so können wir wegen der Rotationssymmetrie die Achsen b_2 und b_3 immer so legen, daß $\mu_1 = \mu \cdot \cos \varphi$, $\mu_2 = \mu \cdot \sin \varphi$ und $\mu_3 = 0$ wird und erhalten dann

$$\Theta_2 = \frac{1}{45 \cdot k^2 T^2} \cdot \mu^2 (3 \cos^2 \varphi - 1) (b_1 - b_2). \quad (31)$$

Aus (31) ergeben sich dann folgende Grenzfälle:

$$\Theta_2 \cdot 45 \cdot k^2 T^2 = \begin{cases} + 2 \mu^2 \cdot (b_1 - b_2) & \text{für } \alpha = 0^\circ \\ - \mu^2 \cdot (b_1 - b_2) & \text{für } \alpha = 90^\circ, \end{cases} \quad (32)$$

d. h. die KERR-Konstante ist positiv, wenn das Moment in die Richtung der größten Polarisierbarkeit fällt, negativ, wenn es auf dieser Richtung senkrecht steht².

Das läßt sich sehr schön am Beispiel Methylchlorid und Chloroform zeigen. Beide Moleküle haben Rotationssymmetrie und das elektrische

¹ Ein derartiges Beispiel ist nach R. GANS: Z. Physik 9, 81 (1922), das alte BOHR-DEBYESCHE Modell des Wasserstoffmoleküls.

² Anschaulich erklärt sich die Verschiedenheit des Vorzeichens der KERR-Konstanten in folgender Weise: Bringen wir ein Dipolmolekül in ein elektrisches Feld, so wird es sich mit der Richtung seines Momentes parallel zu den Kraftlinien einzustellen suchen. Fällt nun die Achse größter Polarisierbarkeit in die Momentenrichtung, so wird Licht, dessen elektrischer Vektor parallel zum Felde schwingt, stärker beeinflusst, also $n_p - n_s$, d. h. K_2 positiv werden, steht b_{\max} senkrecht auf μ , so wird $n_p - n_s$ und damit K_2 negativ. Bei einem dipollosen Molekül wird dagegen immer die Achse größter Polarisierbarkeit in die Feldrichtung fallen, K oder $n_p - n_o$ also immer positiv werden.

Moment fällt beide Male in die Richtung der Symmetrieachse $b_1 = C-Cl$ bzw. $C-H$ (siehe Abb. 4). Beim CH_3Cl -Molekül ist $Cl-C$ die Achse größter Polarisierbarkeit, die KERR-Konstante wird also positiv, beim $CHCl_3$ dagegen ist wegen der starken Polarisierbarkeit und Wechselwirkung der drei Cl -Atome $C-H$ die Achse kleinster Polarisierbarkeit, das elektrische Moment steht also senkrecht auf b_{\max} und die KERR-Konstante wird negativ¹.

Der Winkel, bei dem Θ_2 das Vorzeichen wechselt, ergibt sich aus der Bedingung $3 \cos^2 \varphi - 1 = 0$ zu $55^\circ 44'$. Gleichzeitig wird das Dipolglied gleich Null. So erklären sich die großen Schwankungen in der Größe der KERR-Konstanten; so hat bei ungefähr gleichem elektrischen Moment Äthylchlorid eine mehr als hundertmal größere KERR-Konstante als Methylalkohol.

Im allgemeinen wird, wenn das Moment eine Zwischenlage $0^\circ < \varphi < 90^\circ$ einnimmt, die Rotationsymmetrie des Moleküls verloren gehen und

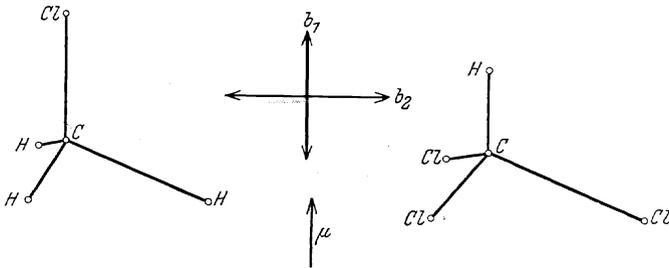


Abb. 4. $b_1 > b_2$; $\mu \parallel b_{\max}$ $\Theta_2 > 0$;
 $b_1 < b_2$; $\mu \perp b_{\max}$ $\Theta_2 < 0$.

die Formeln werden unübersichtlicher. Eindeutig lösen läßt sich eventuell dann noch der Fall, in dem das Moment in eine der Symmetrieebenen des Moleküls fällt, die eine Komponente also verschwindet (siehe die Beispiele in Abschnitt 9 etwa C_2H_5Cl).

Wegen des verschiedenen Vorzeichens von K_2 kann die Temperaturabhängigkeit von $K = K_1 + K_2$ recht kompliziert werden. So kann ein und derselbe Stoff bei einer bestimmten Temperatur, wo sich gerade Θ_1 und Θ_2 kompensieren, das Vorzeichen wechseln. Ein solcher Fall liegt z. B. beim Äthylalkohol vor.

6. Vergleich mit der Erfahrung. Die Möglichkeit einer mehr qualitativen Prüfung der Orientierungstheorie des KERR-Effektes ist durch den eben besprochenen Zusammenhang mit dem Depolarisationsgrad bei der molekularen Lichtzerstreuung gegeben. So hat GANS (16) die optische Anisotropie der Kohlensäure (dipolloses Molekül) sowohl aus der KERR-Konstante wie aus dem Depolarisationsgrad berechnet und

Vgl. S. 184.

innerhalb der Beobachtungsfehler völlige Übereinstimmung gefunden. Später haben RAMAN und KRISHNAN (38) sowie STUART (48, 53) KERR-Konstanten von dipollosen Substanzen aus dem Depolarisationsgrad berechnet und mit der Erfahrung verglichen. Wir geben in Tabelle 7 die bis heute bei dipollosen Stoffen beobachteten KERR-Konstanten zusammen mit den von STUART aus dem Depolarisationsgrad berechneten (Formel 28) wieder.

Tabelle 7.

	$K \cdot 10^{15}$ berechnet von bis	$K \cdot 10^{15}$ beobachtet bei 760 mm	Temperatur zu K berechnet u. beobachtet in $^{\circ}\text{C}$	100Δ beobachtet von bis
Kohlensäure CO_2	1,36—1,6	1,42	18	8—9,8
Stickoxydul N_2O	2,96—3,6	3,08	26	12—14,3
Chlor Cl_2	1,9—2	2,3	24	4,2—4,4
Schwefelkohlenstoff CS_2	15,1—20,2	21,0	56,7	11,1—14,3
Benzol C_6H_6	5,95	5,9	105	4,2
Tetrachlorkohlenstoff CCl_4	0,67—1,0	(< $\pm 0,2$)	99,4	0,50—0,77

Bei der Berechnung von K wurden, soweit die Beobachtungen zuverlässig erschienen, sowohl der kleinste wie der größte der von den verschiedenen Beobachtern mitgeteilten Δ -Werte¹ berücksichtigt. Wie man sieht, liegen die Abweichungen durchaus innerhalb der Meßfehler. Auch bei Dipolstoffen mit Rotationssymmetrie lassen sich, da die Richtung und die Größe des elektrischen Momentes hier immer bekannt sind, die KERR-Konstanten K_1 und K_2 aus dem Depolarisationsgrad und dem elektrischen Moment berechnen und mit den gemessenen Werten vergleichen (siehe Tabelle 8).

Tabelle 8.

	100Δ	$\mu \cdot 10^{18}$	$K_1 \cdot 10^{15}$ berechnet aus Δ u. n	$K_2 \cdot 10^{15}$ berechnet aus Δ u. μ	$K \cdot 10^{15}$ berechnet	$K \cdot 10^{15}$ beobachtet
Salzsäure HCl	1,0	1,03	0,16	4,9	5,06	5,75
Methylchlorid CH_3Cl	1,5	1,89	0,83	38,9	39,7	35,6
Chloroform CHCl_3	1,7	0,95	1,65	-9,55	-7,9	-7,5

Wie sich aus Tabelle 8 ergibt, stimmen auch hier, soweit wir erwarten dürfen, Theorie und Erfahrung überein.

Für die Richtigkeit der Orientierungstheorie spricht weiter die Tatsache, daß der KERR-Effekt in Übereinstimmung mit den Vorstellungen dieser Theorie eine merkliche Trägheit besitzt². Ferner ist das von der Theorie geforderte Verhältnis der absoluten Änderungen des Brechungsindex $\frac{n_p - n}{n_s - n} = -2$ durch Messungen von PAUTHENIER³ bestätigt worden.

¹ Siehe LANDOLT-BÖRNSTEIN: Erg.-Bd. 2 (1930).

² Vgl. SZIVESSY, H.: l. c.

³ PAUTHENIER, M.: Ann. de Phys. 14, 239 (1920).

Am direktesten und genauesten läßt sich die Orientierungstheorie des KERR-Effektes durch Messungen der Temperaturabhängigkeit der KERR-Konstanten prüfen. Die wenigen diesbezüglichen an Flüssigkeiten wie Schwefelkohlenstoff und Äther von BERGHOLM (1) sowie LYON und WOLFRAM (32) durchgeführten Messungen zeigen nur ungefähr den nach der Orientierungstheorie zu erwartenden Verlauf. Da aber die Voraussetzungen für die Anwendbarkeit der Theorie bei Flüssigkeiten im allgemeinen nicht erfüllt sind, können nur Messungen an Dämpfen etwas über die Richtigkeit der Theorie aussagen.

Aus diesem Grunde ist von STUART (50, 52) bei einigen geeigneten organischen Dämpfen die Temperaturabhängigkeit der KERR-Konstanten zwischen Zimmertemperatur und etwa 100° eingehend untersucht worden. Gemessen wurde einmal ein dipolfreies Gas, nämlich Schwefelkohlenstoff, und dann als typische Dipolgase Äthylchlorid und Methylbromid. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 9 zusammengestellt. In Spalte 3 stehen die beobachteten und unter Berücksichtigung der Abweichungen von den idealen Gasgesetzen auf 760 mm umgerechneten KERR-Konstanten und in Spalte 4 die nach LANGEVIN-BORN berechneten, wobei der bei der tiefsten Temperatur beobachtete Wert zu-

Tabelle 9.

Absolute Temperatur	$B \cdot 10^{10}$ beobachtet bei 760 mm und 589 $\mu\mu$	$B \cdot 10^{10}$ berechnet
Schwefelkohlenstoff		
329,7	3,56	3,56
379,7	2,57	2,63
Äthylchlorid		
291	9,11	9,11
328,7	6,43	6,30
377	4,17 \pm 0,04	4,15
Methylbromid		
293	7,45	7,45
368	3,78 \pm 0,08	3,73

grunde gelegt wurde. Ferner ist bei der Rechnung von C_2H_5Cl und CH_3Br berücksichtigt, daß wegen des bei Zimmertemperatur 3% des Dipolgliedes ausmachenden Anisotropiegliedes die KERR-Konstante bei 100° 1% größer als die proportional $\frac{1}{T^2}$ gerechnet wird. Wie man aus Tabelle 9 erkennt, ist die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werten vorzüglich. Die Messungen bestätigen also quantitativ bei allen drei Gasen, die von der LANGEVIN-BORNSchen Orientierungstheorie geforderte Temperaturabhängigkeit der KERR-Konstanten; bei konstanter Dichte ändert sich das Anisotropieglied umgekehrt proportional der absoluten Temperatur, das Dipolglied um-

gekehrt proportional dem Quadrat der absoluten Temperatur. Wir dürfen also diese Theorie als Grundlage für unsere molekulartheoretischen Diskussionen verwenden.

7. Meßmethodik. Die bei Gasen beobachteten elektrischen Doppelbrechungen sind außerordentlich klein, bei den üblichen Versuchsbedingungen ist $\Delta\lambda$ von der Größenordnung 10^{-3} — 10^{-5} , was einer Differenz Δn in den Brechungsindizes für parallel und senkrecht zur Feldrichtung schwingendes Licht von 10^{-9} — 10^{-11} entspricht.

Die ersten orientierenden Beobachtungen an Gasen stammen von LEISER (29) und HANSEN (19). Ihre Messungen, die noch mit weißem Licht durchgeführt worden sind, geben nur relative auf Schwefelkohlenstoff bezogene Werte. Die quantitative absolute Messung ganz kleiner Doppelbrechungen mit monochromatischem Licht ist vor allem durch SZIVESSYS (54, 55) Arbeiten ermöglicht worden, der den BRACESchen Kompensator zu einem höchst empfindlichen und verhältnismäßig einfach zu handhabendem Instrument entwickelt hat. Von SZIVESSY (55) stammen auch die ersten genauen Messungen der KERR-Konstanten an Gasen (NH_3 , SO_2 und CO_2)¹.

Messungen in größerem Umfange hat STUART (49, 50, 53) durchgeführt, der im Hinblick auf die Bedeutung des KERR-Effektes für Molekülbaufragen eine Versuchsanordnung ausgearbeitet hat, die es ermöglicht, den KERR-Effekt auch bei höheren Temperaturen zu messen und die sich außerdem für organische Dämpfe eignet.

Dadurch ist die Zahl der Stoffe, die untersucht werden können, ganz wesentlich vergrößert worden, was um so wichtiger ist, als vorläufig nur Messungen an Gasen und Dämpfen bei Strukturfragen diskutiert werden können. Bei einiger Sorgfalt lassen sich heute Verzögerungen von 10^{-4} auf 5% oder auf $5 \cdot 10^{-6}$ genau messen (das entspricht einem Unterschied in den Brechungsindizes von $5 \cdot 10^{-12}$), so daß KERR-Konstanten von der Größe $K \sim 10 \cdot 10^{-15}$ bei 760 mm auf wenige Prozent sicher sind, die relative Genauigkeit ist noch größer.

Wir geben in Abb. 5 den von SZIVESSY und später von STUART benutzten optischen Teil der Versuchsanordnung wieder. L ist eine möglichst intensive Lichtquelle (Bogenlampe mit Kupfermantelkohlen). Zur Zerlegung des Lichtes dient ein lichtstarker Monochrometer, dessen Austrittsspalt durch den Achromaten A auf die Ebene eines BRACESchen Kompensators nach SZIVESSY mit veränderlicher Empfindlichkeit abgebildet wird. Vorher geht das Licht durch den Polarisator P und den langen Gaskondensator K . A ist der Analysator und F ein Nahfernrohr.

Bei den Untersuchungen von STUART befindet sich der vergoldete

¹ N. LYONS (Z. Physik 28, 287 [1924]) Messungen der Druckabhängigkeit der elektrischen Doppelbrechung von CO_2 bei hohen Drucken geben keinen vernünftigen Wert für die KERR-Konstanten bei 760 mm.

Kondensator in einem Schliffrohr mit aufgeschmolzenen Endplatten aus einem besonderen Flintglas, SF_4 , das bei mechanischer Beanspruchung nur ganz geringe Doppelbrechung zeigt¹. Werden die mit diesen Endplatten versehenen Rohre einer Präzisionskühlung unterworfen, so zeigen sie nur noch eine gleichmäßige Doppelbrechung von etwa 10^{-4} , die bei der Messung herausfällt. Gewöhnliche Gläser oder Quarz würden nach dem Aufschmelzen ganz unregelmäßige große Doppelbrechungen zeigen, die jede Messung illusorisch machen würden.

Der Glasapparat befindet sich in einem langen elektrischen Ofen. Da mit Überdruck gearbeitet wird, gelangen statt gewöhnlicher Hähne Quecksilberventile nach STOCK zur Verwendung. Das elektrische Feld, 40—50000 Volt pro Zentimeter, wird mit einer Starkstrominfluenzmaschine erzeugt. Wegen der technischen, sehr wesentlichen Einzelheiten muß auf die Arbeiten von STUART verwiesen werden.

8. Berechnung des optischen Polarisationsellipsoides eines Moleküls und Resultate. Die Hauptbedeutung des KERR-Effektes für die Molekularphysik liegt darin, daß er, wie STUART (48, 49) gezeigt hat, eine Berechnung des optischen Polarisationsellipsoides ermöglicht. Aus dessen Eigenschaften lassen sich dann weitere Schlüsse auf die Struktur und sonstigen Eigenschaften des Moleküls ziehen (siehe Abschnitt 9).

Es ist ferner bekannt, daß die mittlere Polarisierbarkeit eines Moleküls bei der Wechselwirkung der Moleküle, VAN DER WAALSSchen Kräften, Siedepunkt usw. von großem Einfluß ist. Daß alle diese Eigenschaften, vor allem auch die Assoziation in dipollosen Flüssigkeiten, sehr stark von der Anisotropie der Moleküle mitbestimmt werden, ist dagegen bisher kaum bemerkt worden. Dabei kann man heute noch nicht sicher sagen, wie weit dabei die geometrische Form und wie weit die Anisotropie der Polarisierbarkeit maßgebend ist (vgl. Abschnitt 10).

Die nötigen Versuche hat die Firma Schott und Gen. in Jena durchgeführt, von der solche präzisionsgekühlten Rohre bezogen werden können.

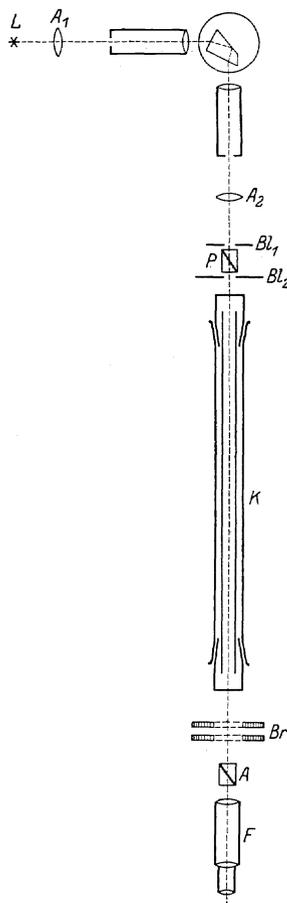


Abb. 5. Optische Versuchsanordnung.

Das Polarisationsellipsoid eines Moleküls stellt also neben dem elektrischen Moment und dem Trägheitsmoment eine weitere experimentell bestimmbare Konstante des Moleküls dar, die in vielen Fällen für sein Verhalten charakteristisch sein dürfte.

Es ist heute im allgemeinen noch nicht möglich, das Polarisationsellipsoid bei der wellenmechanischen Behandlung von Molekülen zu verwenden, d. h. etwa die Anisotropie der Polarisierbarkeit eines Moleküls voraus zu berechnen oder aus dem bekannten Polarisationsellipsoid die Ladungsverteilung der Elektronen näher zu bestimmen. Immerhin wird man bereits heute das Polarisationsellipsoid des H_2 -Moleküls voraus berechnen können, nachdem es HASSÉ¹ sowie SLATER u. KIRKWOOD² gelungen ist, die Polarisierbarkeit des Heliumatoms recht genau zu berechnen.

Wir besprechen jetzt die Methode der Bestimmung des Polarisationsellipsoides aus dem KERR-Effekt. Besitzt das Molekül eine Symmetrieachse, so lassen sich bei dipollosen Molekülen die optischen Polarisierbarkeiten aus der KERR-Konstante und dem Brechungsindex mittels der aus (29) folgenden Beziehung

$$(b_1 - b_2)^2 = \frac{15 \cdot k \cdot T}{3 \pi N} \cdot \frac{n - 1}{\epsilon - 1} \cdot K, \quad (33)$$

sowie

$$b_1 + 2b_2 = \frac{3}{2 \pi N} (n - 1)$$

berechnen, und zwar eindeutig, da sich b_{\max} immer mit Hilfe der SILBERSTEINSCHEN Theorie angeben läßt. Würden genaue Messungen für den Depolarisationsgrad vorliegen, so würde man mittels (5), (6) und (21) auch die elektrostatischen Polarisierbarkeiten bestimmen können.

Ist keine Rotationssymmetrie vorhanden, so läßt sich aus Formel (29) nur die Anisotropie δ^2 bestimmen. Mittels (29) sind die in Tabelle 10 aufgeführten Polarisierbarkeiten der rotationssymmetrischen Moleküle Cl_2 , C_2H_2 , N_2O , CS_2 , C_6H_6 und CO_2 berechnet worden.

Auch bei Dipolmolekülen lassen sich, falls eine Symmetrieachse vorhanden ist, aus der KERR-Konstante und dem Brechungsindex allein die optischen Polarisierbarkeiten bestimmen. Ist außerdem noch der Brechungsindex für unendlich lange Wellen bekannt, so läßt sich auch das elektrostatische Polarisationsellipsoid angeben, wie am Beispiel des HCl gezeigt werden soll.

HCl . Bekannt sind $K = 5,75 \cdot 10^{-15}$, μ , n und $n_\infty = 1,00052^3$ sowie Δ . Wir legen b_1 und a_1 in die Verbindungslinie $H-Cl$. Dann wird $b_2 = b_3$

¹ HASSÉ, H. R.: Proc. Cambridge philos. Soc. 26, 542 (1930).

² SLATER, J. C. a. J. G. KIRKWOOD: Physic. Rev. 37, 682 (1931).

³ Aus Messungen der Temperaturabhängigkeit von ϵ , C. T. ZAHN: Physic. Rev. 24, 400 (1924).

und $a_2 = a_3$. Aus spektroskopischen Daten wissen wir, daß das *HCl*-Molekül nur eine einzige ultrarote Eigenschwingung, nämlich die der beiden Kerne gegeneinander besitzt, so daß nur a_1 nicht aber a_2 und a_3 einen ultraroten Beitrag enthalten. Es sind also die elektrostatischen Polarisierbarkeiten a_2 und a_3 gleich den optischen b_2 und b_3 . Die Differenz $a_1 - b_1$ erhalten wir aus der Gleichung

$$a_1 + 2a_2 - (b_1 + 2b_2) = a_1 - b_1 = \frac{3}{2\pi N} (n_\infty - n) = 12,9 \cdot 10^{-25}.$$

Da K_1 klein gegen K_2 ist, berechnen wir zunächst K_1 aus $\Delta = 0,0066$ mittels der Näherungsformel¹ (28) zu $0,108 \cdot 10^{-15}$, so daß $K_2 = 5,64 \cdot 10^{-15}$ oder $\Theta_2 = +2,35 \cdot 10^{-35}$ wird. Aus dem positiven Θ_2 folgt dann, daß die Achse größter Polarisierbarkeit in die Längsrichtung des Moleküls fällt. Mittels (30) finden wir für die Anisotropie $b_1 - b_2$ zunächst den Näherungswert $7,8 \cdot 10^{-25}$ und $a_1 - a_2 = a_1 - b_2 = 21,2 \cdot 10^{-25}$. Damit können wir jetzt mit der streng richtigen Formel (21) K_1 zu $0,44 \cdot 10^{-15}$ berechnen und erhalten weiter $K_2 = 5,3 \cdot 10^{-15}$, $b_1 - b_2 = 7,4 \cdot 10^{-25}$ und $a_1 - a_2 = 20,3 \cdot 10^{-25}$. Die optischen Polarisierbarkeiten sind dann $b_1 = 31,3$, $b_2 = 23,9 \cdot 10^{-25}$, die elektrostatischen $a_1 = 44,2$ und $a_2 = 23,9 \cdot 10^{-25}$. Für den Depolarisationsgrad würde sich daraus 0,011 ergeben (beobachtet ist 0,0066 und 0,01).

Wir haben hier einen der wenigen Fälle, wo wegen der vollkommenen Anisotropie des ultraroten Beitrages zur Gesamtpolarisierbarkeit die elektrostatische Anisotropie von der optischen gänzlich verschieden ist. In diesem Falle ist natürlich die Beziehung (25) $\frac{a_1}{b_1} = \frac{a_2}{b_2} = \frac{a_3}{b_3}$ auch nicht angenähert mehr gültig.

NH₃. Bekannt sind K , μ , Δ , n und n_∞ . Wir betrachten das Ammoniakmolekül als eine dreiseitige Pyramide mit einem von den drei *H*-Atomen gebildeten gleichseitigen Dreieck als Basis und dem *N*-Atom an der Spitze. Das elektrische Moment fällt dann in die Richtung der Höhe, die gleichzeitig Symmetrieachse b_1 ist. Berechnet man in derselben Weise, wie beim *HCl* aus der KERR-Konstanten, die von SZIVESSY sehr sorgfältig gemessen worden ist, die optische Anisotropie $b_1 - b_3$ und aus dieser den Depolarisationsgrad Δ , so wird dieser gleich 0,0015, beobachtet ist aber an getrockneten, nicht weiter gereinigten *NH₃* $\Delta = 0,01$. Nach dem früher über die Messung solch kleiner Depolarisationsgrade Gesagten ist es gut möglich, daß diese Abweichung auf Fehler in der Messung von Δ zurückzuführen ist, zumal einige Prozent eines Dampfes mit großem Brechungsindex und großer Anisotropie einen Depolarisationsgrad von 0,01 vortäuschen könnten. Dagegen ist

¹ Die Berechnung der einzelnen Polarisierbarkeiten wäre auch ohne Benutzung von Δ möglich, aber umständlicher.

kaum anzunehmen, daß diese Diskrepanz auf einer geringen Abweichung von der Rotationssymmetrie beruht¹.

Für das rotationssymmetrische Molekül ergeben sich aus der KERR-Konstanten folgende Werte: $b_1 = 24,3 \cdot 10^{-25}$ und $b_2 = b_3 = 21,8 \cdot 10^{-25}$.

In derselben Weise sind die in Tabelle 10 aufgeführten Polarisationsellipsoide der Moleküle HCN , CH_3Cl , CH_3Br und $CHCl_3$ berechnet worden.

Besitzt ein Dipolmolekül keine Symmetrieachse, so kann das vollständige Polarisationsellipsoid, wie wir für SO_2 zeigen wollen, nach STUART (48) in folgender Weise erhalten werden.

SO_2 . Bekannt sind wieder K , μ , Δ , n und n_∞ . Aus dem Vorhandensein eines elektrischen Momentes folgt, daß zwei Strukturen möglich sind, entweder ein gewinkeltes Modell oder der unsymmetrische Stab². In beiden Fällen liegt das elektrische Moment in der Richtung einer der drei Hauptachsen, nämlich beim gestreckten Modell in der Richtung OSO , beim gewinkelten Modell in der der Winkelhalbierenden.

Diese Achse sei b_3 , so daß $\mu = \mu_3$ und $\mu_1 = \mu_2 = 0$ wird. K_1 berechnen wir aus Δ mittels (28) zu $1,75 \cdot 10^{-15}$, K_2 ist dann gleich $-10,95 \cdot 10^{-15}$ und Θ_2 gleich $-4,57 \cdot 10^{-35}$. Aus (22) finden wir weiter

$$\Theta_2 = \frac{\mu^2}{45 \cdot h^2 T^2} [2 b_3 - b_2 - b_1] = -4,57 \cdot 10^{-35}$$

oder

$$\text{I. } 2 b_3 - b_2 - b_1 = -12,4 \cdot 10^{-25}.$$

Dazu kommt als zweite Gleichung die aus der Molekularrefraktion (6) gewonnenen

$$\text{II. } b_3 + b_2 + b_1 = 117,0 \cdot 10^{-25}$$

und mittels Formel (5) und (6) als dritte

$$\text{III. } (b_1 - b_2)^2 + (b_2 - b_3)^2 + (b_3 - b_1)^2 = 1220 \cdot 10^{-50}.$$

Aus diesen drei Gleichungen erhalten wir dann die folgenden beiden Lösungen:

$$\left. \begin{array}{l} 1. \ b_1 = 54,9 \\ \quad b_2 = 27,2 \\ \quad b_3 = 34,9 \end{array} \right\} \cdot 10^{-25} \qquad \left. \begin{array}{l} 2. \ b_1 = 27,2 \\ \quad b_2 = 54,9 \\ \quad b_3 = 34,9 \end{array} \right\} \cdot 10^{-25}.$$

Da $b_1 \neq b_2 \neq b_3$ ist, besitzt das Molekül keine Rotationssymmetrie, es muß also gewinkelt sein (siehe Abb. 6).

Wir sehen weiter, daß sich die Polarisierbarkeit in der Richtung des elektrischen Momentes eindeutig zu $b_3 = 34,9 \cdot 10^{-25}$ ergibt, während für

¹ Nach Untersuchungen von BADGER und MECKE [Z. physik. Chem. B. 5, 333 (1929)] scheint zwar bei stark angeregter ($n = 4$) Schwingung der Kerne eine geringe Unsymmetrie, drei verschiedene Trägheitsmomente, vorhanden zu sein. Diese wird aber wohl bei Zimmertemperatur, wo diese Schwingung noch nicht angeregt ist, verschwinden.

² HUND [Z. Physik 31, 81 (1925)] hat gezeigt, daß die letztere Konfiguration instabil ist.

die beiden anderen Richtungen zwar nur ein Wertepaar auftritt, seine Zuordnung zu b_1 und b_2 aber auf zwei Arten möglich ist. Nun wissen wir, daß wegen der wechselseitigen Induktion die Achse kleinster Polarisierbarkeit senkrecht zur Ebene OSO stehen muß. Es ist also Lösung 1 mit $b_1 > b_2$ als die richtige anzusehen.

In dieser Weise läßt sich das vollständige Polarisationsellipsoid eines Dipolmoleküls ohne Symmetrieachse bestimmen.

Im Falle des SO_2 folgt übrigens die gewinkelte Gestalt bereits ohne Berechnung des Polarisationsellipsoides aus der negativen KERR-Konstante, da beim gestreckten Modell μ und b_3 in die Längsrichtung des Moleküls fallen würden, die KERR-Konstante also positiv sein müßte.

H_2S . Beim H_2S -Molekül dagegen, wo ebenfalls alle nötigen Daten bekannt sind, können wir erst aus dem Polarisationsellipsoid die gewinkelte Form des Moleküls erkennen, da hier die KERR-Konstante positiv ist. Wir finden in derselben Weise wie beim SO_2 für das optische Polarisationsellipsoid die folgenden Daten:

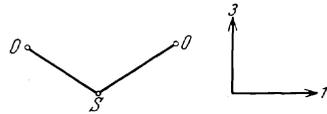


Abb. 6.

$b_1 = 42,0 \cdot 10^{-25}$	in Richtung $H-H$
$b_2 = 32,1 \cdot 10^{-25}$	„ „ der normalen zur Ebene HSH
$b_3 = 39,3 \cdot 10^{-25}$	„ „ der Winkelhalbierenden.

Man erkennt also, daß bei einem Molekül ohne Symmetrieachse das Vorzeichen der KERR-Konstanten lediglich davon abhängt, ob der Ausdruck ($2b_3 - b_2 - b_1$) größer oder kleiner als Null ist.

Schließlich geben wir in Tabelle 10 eine Zusammenstellung sämtlicher bisher an Gasen und Dämpfen gemessenen¹ KERR-Konstanten zusammen mit den daraus von STUART (59) berechneten Polarisationsellipsoiden. Dabei bedeuten b_1 , b_2 oder b_3 streng genommen die Polarisierbarkeiten für gelbes Licht bei Zimmertemperatur, da der Berechnung der Brechungsindex für Natriumlicht und die mit grüngelbem Licht (ci. $540 \mu\mu$) gemessenen KERR-Konstanten zugrunde gelegt sind. Die Depolarisationsgrade sind im allgemeinen mit weißem Licht gemessen, was aber auf die einzelnen Werte praktisch ohne Einfluß ist. Die Abhängigkeit von der Temperatur bei b_1 , b_2 oder b_3 , die vor allem durch die Temperaturabhängigkeit der Molekularrefraktion bedingt ist, wird sich erst bei ziemlich hohen Temperaturen, wo die Kernschwingungen der Moleküle stark angeregt sind, bemerkbar machen, so daß wir b_1 , b_2 und b_3 als die Polarisierbarkeiten im schwingungslosen Zustande bezeichnen können.

¹ Beobachtungen von HANSEN (19), SZIVESSY (56) und STUART (50, 51, 54).

Stoff	Formel	K. $\cdot 10^{15}$ bei 760 mm v. 540 $\mu\mu$	Temperatur zu K beob. in $^{\circ}\text{C}$	$\mu \cdot 10^{18}$	$\Delta \cdot 10^2$	$(n_D^{-1}) \cdot 10^3$
Chlor	Cl_2	2,3	24	0	4,3	0,782
Acetylen	C_2H_2	1,85	25	0	12,0	0,565
Kohlensäure	CO_2	1,42	18	0	9,8	0,499
Schwefelkohlenstoff .	CS_2	21,0	56,7	0	14,3	1,482
Stickoxydul	N_2O	3,08	26	0	12,5	0,507
Cyan	$(CN)_2$	4,3	25	0	—	0,850
Benzol	C_6H_6	5,9	105	0	4,2	1,821
Tetrachlorkohlenstoff	CCl_4	$< \pm 0,2$	99,4	0	0,5	—
Salzsäure	HCl	5,75	18	1,03	1,0	0,447
Cyanwasserstoff . . .	HCN	93,0	20	2,65	—	0,438
Schwefelwasserstoff .	H_2S	1,59	18	0,93	1,0	0,642
Schwefeldioxyd . . .	SO_2	-9,2	18,0	1,61	4	0,668
Ammoniak	NH_3	3,48	17,5	1,44	1,0	0,377
Methylchlorid	CH_3Cl	35,6	18	1,89	1,5	0,870
Methylbromid	CH_3Br	44,5	18	1,82	—	0,964
Äthylchlorid	C_2H_5Cl	53,7	18	2,08	1,6	1,179
Propylchlorid	C_3H_7Cl	38,0	69,2	2,04	1,49	—
Chloroform	$CHCl_3$	-7,5	89,5	0,95	1,7	1,450
Phosgen	$COCl_2$	8,6	20	—	—	—
Äthylenoxyd	C_2H_4O	-10,2	19,5	1,88	—	—
Acetaldehyd	$H_3C \cdot COH$	59,3	20	2,7	—	0,811
Äthylnitrit	$C_2H_5NO_2$	92,7	20	—	—	—
Methylalkohol	CH_3OH	$< \pm 0,4$	98,8	1,68	1,6	0,549
Äthylalkohol	C_2H_5OH	$< \pm 0,5$	102,0	1,69	0,8	0,878
Dimethyläther	$CH_3 \cdot O \cdot CH_3$	-4,9	18	1,29	—	0,891
Diäthyläther	$C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$	-3,8	62,7	1,14	2,5	1,532
Aceton	$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$	31,2	83,1	2,72	1,7	1,090
Methyläthylketon . .	$CH_3 \cdot CO \cdot C_2H_5$	15,6	104,3	2,72	2,22	—

Ferner ist zu bemerken, daß bei Molekülen mit beschränkt drehbaren Gruppen, deren Schwingungsamplituden von der Temperatur abhängen, im Prinzip eine Temperaturabhängigkeit des Polarisationsellipsoides und des Depolarisationsgrades möglich ist, die sich auch in einer Abweichung der Temperaturabhängigkeit der KERR-Konstanten von der durch die LANGEVIN-BORNSche Orientierungstheorie geforderten äußern würde. Doch ist im allgemeinen die Temperaturabhängigkeit der Drehbarkeit und damit ihr Einfluß auf die KERR-Konstante und den Depolarisationsgrad so gering, daß sie das Polarisationsellipsoid praktisch nicht beeinflussen wird.

Die Genauigkeit der für die drei Hauptachsen angegebenen Polarisierbarkeiten ist recht groß und vor allem durch die Genauigkeit bei den Messungen des Brechungsindex begrenzt. Fehler in der KERR-Konstante und im Depolarisationsgrad wirken sich nur wenig aus, da beide Größen von den Differenzen der einzelnen Polarisierbarkeiten abhängen.

belle 10.

$3\gamma \cdot 10^{25}$	$b_1 \cdot 10^{25}$	$b_2 \cdot 10^{25}$	$b_3 \cdot 10^{25}$	Lage der optischen Achsen und des elektrischen Momentes
138,4	66,0	36,2	36,2	b_1 Symmetrieachse
99,9	51,2	24,3	24,3	„
79,5	41,0	19,3	19,3	„
262,2	151,4	55,4	55,4	„
89,8	53,2	18,3	18,3	„
150,4	77,6	36,4	36,4	„
322	66,7	127,7	127,7	„
315	105	105	105	„
79,0	31,3	23,9	23,9	b_1 Symmetrieachse; $\mu = \mu_1$
77,6	39,2	19,2	19,2	„
113,5	42,1	32,1	39,3	$\mu = \mu_3$
11,7	54,9	27,2	34,9	$b_2 \perp$ Ebene <i>HSH</i> , bzw. <i>OSO</i>
67,8	24,2	21,8	21,8	b_1 Symmetrieachse; $\mu = \mu_1$
150,9	60,0	45,5	45,5	„
166,5	68,3	49,1	49,1	„
202,0	69,9	52,6	79,5	wegen der Lage der Achsen und des el. Momentes s. Abschnitt 9
248	—	—	—	—
256,4	66,8	94,8	94,8	b_1 Symmetrieachse; $\mu = \mu_1$
—	—	—	—	—
—	—	—	—	—
143,7	—	—	—	—
—	—	—	—	—
97	40	25,6	31,4	berechnet für $\mu \perp OC$; $\sphericalangle(b_1, \mu) = 70^\circ$; $b_2 \perp$ Ebene <i>COH</i> s. Abschnitt 9.
137,7	—	—	—	—
154,7	64,6	41,4	48,7	$\mu = \mu_3$;
262	112,6	70,7	78,7	$b_2 \perp$ Ebene <i>COC</i>
187	70,0	47,7	69,6	$\mu = \mu_3$
245	98,7	60,6	85,7	$b_2 \perp$ Ebene <i>COC</i>

9. Polarisationsellipsoid und Molekülstruktur. Es ist schon im vorhergehenden Abschnitt gezeigt worden, wie aus den Polarisationsellipsoiden von SO_2 und H_2S die gewinkelte Gestalt dieser Moleküle folgt. Wir wollen nun im folgenden an einer Reihe von Beispielen, die von STUART (49, 50 und 53) diskutiert worden sind, diesen Zusammenhang zwischen Polarisationsellipsoid und Molekülstruktur weiter verfolgen und sehen, welche Schlüsse sich auf die Gestalt des Moleküls ziehen lassen.

Äthylchlorid. Dieses Molekül verdient besonderes Interesse, weil man hier nicht nur einige Modelle ausschließen, sondern auch ein bestimmtes Modell als sehr wahrscheinlich angeben kann.

Gegeben sind die KERR-Konstanten $K = 53,7 \cdot 10^{-15}$ bei 760 mm oder 18° , ferner $\Delta = 0,016$ und $\mu = 2,08 \cdot 10^{-18}$. Daraus erhalten wir $K_1 = 1,63 \cdot 10^{-15}$ und $K_2 = 52,1 \cdot 10^{-15}$. Wir können nun nicht, wie im Falle des SO_2 ohne besondere Annahmen das Polarisationsellipsoid berechnen, da wir beim gewinkelten Modell weder die Lage der Achsen

noch die des elektrischen Momentes, die sich beim SO_2 ohne weiteres aus der Symmetrie des Moleküls ergab, angeben können.

Wir betrachten daher zunächst das gestreckte Modell, das also eine Symmetrieachse b_1 hat. Die Rechnung verläuft dann genau wie beim HCl und ergibt für die Anisotropie $b_1 - b_2$ $17,2 \cdot 10^{-25}$ und für Δ 0,008, während $\Delta = 0,016$ beobachtet ist. Diese Abweichung ist so groß, daß wir das gestreckte Modell als mit den Messungen unvereinbar ausschließen dürfen, ganz abgesehen davon, daß es der geläufigen und erprobten Vorstellung der klassischen Stereochemie von der Valenzwinkelung am C -Atom widerspricht. Wir finden also auch beim Äthylchlorid ein gewinkelttes Molekül.

Wir nehmen am C -Atom einen Valenzwinkel von 110° , genau $109^\circ 28'$ (Tetraederwinkel am C -Atom bei vier einfachen Bindungen) an. Einen Anhaltspunkt für die Lage der Achsen des Polarisationsellipsoides gewinnen wir durch folgende Überlegung. Cl und CH_3 haben bekanntlich angenähert die gleichen Oktetrefraktionen, nämlich Cl 6,57 und CH_3 6,32¹ und außerdem in organischen Verbindungen morphotropische Ähnlichkeit. Wir dürfen also Äthylchlorid hinsichtlich seines optischen Polarisationsellipsoides als dem Propan ähnlich ansehen, zumal bei beiden Molekülen derselbe Depolarisationsgrad beobachtet ist, und wollen daher versuchsweise die Achsen wie in Abb. 7a legen, d. h. $\mu_2 = 0$ und b_2 senkrecht zur Ebene ClC_1C_2 . Wir betrachten zuerst den Fall, daß μ in die Richtung $Cl-C_1$ fällt, d. h. mit b_3 den Winkel $\alpha = 35^\circ$ einschließt und daß $\mu_1 = \mu \sin \alpha$ und $\mu_3 = \mu \cdot \cos \alpha$ wird. Aus der beobachteten KERR-Konstante folgt dann mittels Formel (22) die Beziehung

$$\frac{\theta_2 \cdot 45 \cdot k^2 \cdot T^2}{\mu^2} = b_1 (2 - 3 \cos^2 \alpha) - b_2 + b_3 (3 \cos^2 \alpha - 1)$$

oder

$$1,01 b_3 - b_2 - 0,01 b_1 = 34,7 \cdot 10^{-25}.$$

Diese Beziehung ist aber mit der aus der Lichtzerstreuung gewonnenen Gleichung

$$(b_1 - b_2)^2 + (b_2 - b_3)^2 + (b_3 - b_1)^2 = 1110 \cdot 10^{-50}$$

unverträglich. Um beide Gleichungen miteinander vereinen zu können, müßte $\Sigma(b_n - b_m)^2$ mindestens doppelt so groß sein. Berücksichtigt man ferner, daß nach dem oben Gesagten die gemessenen Depolarisationsgrade eher zu hoch als zu niedrig sind, so wird die Diskrepanz noch größer. Wir können also auch dieses Modell, überhaupt jedes, bei dem μ mit der Achse größter Polarisierbarkeit einen Winkel von 35° oder mehr bildet, sicher ausschließen.

Wir suchen jetzt den Grenzwinkel α zwischen μ und b_3 , der gerade noch mit dem gemessenen Depolarisationsgrad 0,016 verträglich ist. Diese Rechnung ist natürlich von unserer besonderen Wahl der Achsen-

¹ Vgl. z. B. Handb. d. Physik 24, 521 (1927).

lagen innerhalb des Moleküls sowie vom Winkel am C-Atom, da ja nur der Winkel zwischen μ und b_3 eingeht, unabhängig und ergibt, daß erst für Winkel kleiner als 17° reelle und zwar zwei Lösungen auftreten. Für $\alpha = 15^\circ$ und $\Delta = 0,016$ (für $\alpha = 17^\circ$ würden sich die Werte um weniger als $1/2\%$ ändern) ergeben sich folgende Lösungen:

$$\begin{array}{cc} \text{I} & \text{II} \\ \left. \begin{array}{l} b_1 = 69,9 \\ b_2 = 52,6 \\ b_3 = 79,5 \end{array} \right\} \cdot 10^{-25} & \left. \begin{array}{l} b_1 = 53,4 \\ b_2 = 67,8 \\ b_3 = 80,8 \end{array} \right\} \cdot 10^{-25} \end{array}$$

Die Lösung II läßt sich auch hier ausschließen, da wegen der wechselseitigen Induktion notwendig $b_2 < b_1$ sein muß. Für $\alpha = 10^\circ$ findet man Werte, die sich von den obigen nur um etwa 1% unterscheiden. Für $\Delta = 0,012$ würde der Grenzwinkel genau 15° betragen.

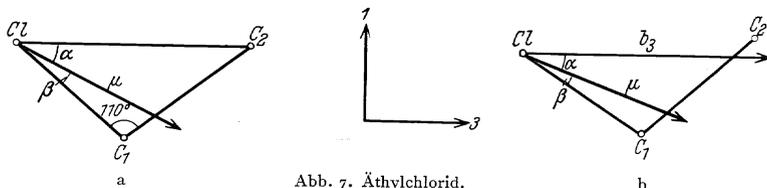


Abb. 7. Äthylchlorid.

Wir finden also allein aus den Messungen unabhängig von jeder weiteren Annahme hinsichtlich der Größe des Valenzwinkels oder der Achsenlage, daß das elektrische Moment mit der Achse größter Polarisierbarkeit einen Winkel zwischen 0° und 17° einschließen muß. Es muß also in unserem speziellen Modell, dem wir Propanähnlichkeit und einen Valenzwinkel von 110° zuordnen wollen, das elektrische Moment mit der Richtung $Cl-C_1$ einen Winkel zwischen 18° und 35° einschließen. Es fällt also nicht in die Richtung $Cl-C_1$, wie man auf Grund der Vektoraddition der Bindungsmomente vielleicht erwarten möchte.

Dasselbe Ergebnis ergibt sich auch auf einem ganz anderen Wege, nämlich aus der Diskussion der elektrischen Momente in der homologen Reihe CH_3Cl , C_2H_5Cl usw. durch STUART (51, 52). Das Gesamtmoment des CH_3Cl ist $1,89 \cdot 10^{-18}$. Das vergrößerte Moment des C_2H_5Cl ($\mu = 2,08 \cdot 10^{-18}$) ist auf eine Polarisation der ein H-Atom ersetzenden neuen CH_3 -Gruppe zurückzuführen. Das Bindungsmoment $\bar{Cl}-\overset{+}{C}$ induziert nämlich in dieser Gruppe ein Moment von etwa $0,4 \cdot 10^{-18}$, das auf dem Moment $\bar{Cl}-\overset{+}{C}$ genähert senkrecht steht. Daraus folgt dann weiter, daß das beobachtete resultierende Moment mit der Richtung $Cl-C_1$ einen Winkel β zwischen 15° und 20° einschließen muß.

Da nach den KERR-Effektmessungen der Winkel α zwischen μ und der Achse b_3 höchstens 17° betragen kann, also wahrscheinlich kleiner als 17° ist, dürfen wir weiterhin annehmen, daß diese Achse b_3 nicht

genau in die Verbindungslinie $Cl-C_2$ fällt, sondern mit $Cl-C_2$ einen etwas kleineren Winkel als 35° bildet, was schon dadurch nahegelegt wird, daß das Cl -Atom eine etwas größere Oktettrefraktion als die CH_3 -Gruppe besitzt.

Man sieht also, daß sich beim Äthylchlorid schon recht präzisierte Angaben über die Lage des elektrischen Momentes und der Hauptachsen machen lassen (Abb. 7b).

Methylalkohol. Bekannt sind $K < \pm 0,4 \cdot 10^{-15}$ bei 760 mm und $98,8^\circ$, ferner μ , Δ und n . Aus diesen Daten ergibt sich für $K_1 + 0,3 \cdot 10^{-15}$ und für $K_2 + 0,1 \cdot 10^{-15}$ bis $-0,7 \cdot 10^{-15}$, beide Werte für 760 mm und $98,8^\circ$.

Aus der außerordentlich kleinen KERR-Konstante läßt sich folgendes schließen.

a) Das gestreckte Molekülmodell, d. h. der H -Kern in der Verlängerung von CO liegend ist auszuschließen. Denn in diesem Falle würde die Linie COH Symmetrieachse und Richtung größter Polarisierbarkeit b_1 werden, das elektrische Moment würde in dieselbe Richtung fallen und K_2 somit groß und positiv, nämlich gleich $-11,4 \cdot 10^{-15}$ bei $98,8^\circ$ werden.

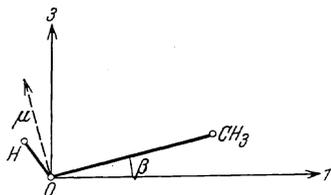


Abb. 8. Methylalkohol.

b) Das Molekül ist also am O -Atom gewinkelt. Über die Größe dieses Winkels sagt uns die KERR-Konstante nichts aus, zumal wir von vornherein nicht angeben können, wie beim Methylalkohol die optischen Achsen

liegen. Nur wenn das Molekül auch bei der Winkelung am O -Atom die Verbindungslinie CO als Symmetrieachse b_1 behalten würde, also $b_2 = b_3$ wäre (siehe Abb. 8), würde aus der beobachteten KERR-Konstante folgen, daß der Winkel zwischen der Richtung des elektrischen Momentes und der Achse größter Polarisierbarkeit b_1 zwischen $54,5$ und 58° eingeschlossen wäre [siehe Formel (31)]. Auch dieses Modell ist ganz unwahrscheinlich, da es mit den Vorstellungen der klassischen Strukturchemie, die einen Valenzwinkel von 100° — 110° fordern, im Widerspruch steht. Wir benutzen im folgenden immer den Winkel von 110° .

Vielmehr dürfen wir nach EUCKEN und MEYER¹ annehmen, daß das elektrische Moment, welches sich aus den Bindungsmomenten \bar{OH}^+ und \bar{OC}^+ zusammensetzt, eben wegen dieses Winkels von 110° senkrecht auf OC steht.

c) Dann folgt aber, daß das Molekül keine Symmetrieachse hinsichtlich seiner optischen Polarisierbarkeit besitzt, d. h. der auf der einen

¹ EUCKEN, A. u. L. MEYER: Physik. Z. 30, 379 (1929).

Seite von OC sitzende H -Kern zieht die Elektronen des Pseudoatoms OH soweit herüber, daß die Elektronenhülle auch nicht annähernd mehr symmetrisch um OC verteilt ist. Dann fällt natürlich auch die Achse größter Polarisierbarkeit nicht mehr in die Verbindungslinie OC , sondern sie wird (siehe Abb. 8) damit einen Winkel β , d. h. mit μ , das wir senkrecht zu OC annehmen, einen Winkel gleich $90 - \beta$ einschließen. Die Achse b_2 wird natürlich immer senkrecht zum Molekül stehen. Trotz der Unsicherheit der Größe von β seien die einzelnen Polarisierbarkeiten für $\beta = 20^\circ$ angegeben, und zwar für $K_2 = 0$, da sich dieselben nur ganz wenig mit β ändern, solange $0 < \beta < 30^\circ$ ist.

$$\left. \begin{array}{l} b_1 = 40,0 \\ b_2 = 25,6 \\ b_3 = 31,4 \end{array} \right\} \cdot 10^{-25}.$$

Für $K_2 = -0,7 \cdot 10^{-15}$ würden sich die obigen Zahlen nur um 2—4% ändern. Daß β größer als 30° wird, ist wohl ausgeschlossen, da die Achse maximaler Polarisierbarkeit mit OC keinen größeren Winkel als HCO bilden kann.

Äthylalkohol. Beobachtet ist wieder eine ganz kleine von O nicht unterscheidbare KERR-Konstante $K < \pm 0,5 \cdot 10^{-15}$ bei 760 mm und 102° . In derselben Weise wie beim Methylalkohol folgt auch hier die Winkelung am O -Atom und die Unsymmetrie des Moleküls. Die neu hinzukommende CH_3 -Gruppe ist als praktisch frei drehbar anzusehen, da merkliche Potentialunterschiede bei den einzelnen Stellungen nicht da sind. Infolge dieser Rotation ändert sich dauernd die Größe und vor allem die Orientierung des optischen Polarisationsellipsoides, d. h. die Lage der Hauptachsen, so daß wir von einer numerischen Berechnung desselben absehen.

Methyläther. Bekannt sind K , μ und n . Der Depolarisationsgrad ist nicht gemessen. Wir dürfen aber als sicher annehmen, daß er nicht größer, sondern kleiner als der des Äthyläthers ($\Delta = 0,0256$) ist, da Äthyläther wegen der längeren Seitenketten bei gleichem Winkel am O -Atom im Sinne der SILBERSTEINschen Theorie stärker anisotrop als Methyläther sein muß. Wäre der Winkel nicht konstant, so würde er beim Methyläther wegen des größeren elektrischen Momentes des Methyläthers gegenüber dem des Äthyl- und Propyläthers kleiner sein, was sich wiederum zugunsten einer abnehmenden Anisotropie beim Methyläther auswirken würde. Als wahrscheinlichsten Wert für Δ wählen wir 0,02. Um zu zeigen, daß der Wert auf das Endergebnis nur geringen Einfluß hat, sind überall auch die Zahlen für $\Delta = 0,026$ hinzugefügt. Die Berechnung des Polarisationsellipsoides verläuft genau wie bei SO_2 und ergibt folgende Werte:

$$\begin{array}{ccc} \text{für } \Delta = 0,02 & \text{und} & \Delta = 0,026 \\ \left. \begin{array}{l} b_1 = 64,6 \\ b_2 = 41,4 \\ b_3 = 48,4 \end{array} \right\} \cdot 10^{-25} & & \left. \begin{array}{l} b_1 = 66,6 \\ b_2 = 40,2 \\ b_3 = 47,7 \end{array} \right\} \cdot 10^{-25}. \end{array}$$

Aus der Verschiedenheit der drei Achsen ergibt sich wieder die gewinkelte Gestalt, die schon aus dem Vorhandensein eines elektrischen Momentes folgt¹.

Äthyläther. Gemessen sind K , μ , Δ und n . Das Polarisationsellipsoid berechnen wir wie bei Methyläther und finden für die einzelnen Achsen (siehe Abb. 9) die folgenden Werte.

$$\left. \begin{array}{l} b_1 = 112,6 \\ b_2 = 70,7 \\ b_3 = 78,7 \end{array} \right\} \cdot 10^{-25}.$$

Wir vergleichen jetzt die Größe der optischen Polarisierbarkeiten der Hauptachsen von Methyl- und Äthyläther². Dabei fällt zunächst die starke Zunahme von b_1 , etwa $48 \cdot 10^{-25}$, auf, während b_2 und b_3 nur um etwa $29 \cdot 10^{-25}$ bzw. $30 \cdot 10^{-25}$ zunehmen.

Der Ersatz einer CH_3 -Gruppe durch C_2H_5 ergibt im Mittel einen Zuwachs von etwa $18 \cdot 10^{-25}$. Daß b_2 weniger, statt um 36 nur um $29 \cdot 10^{-25}$ zunimmt, ist, da sich nach der SILBERSTEINSCHEM Theorie die

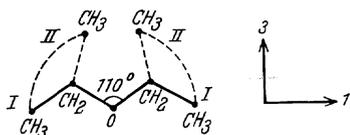


Abb. 9. Äthyläther.

senkrecht zur Ebene COC induzierten Momente gegenseitig schwächen müssen, zu erwarten und direkt wieder ein Beweis für die Richtigkeit dieser Theorie. Die Tatsache, daß offensichtlich b_1 viel mehr als b_3 zunimmt, und daß b_2 ähnlich b_3 wird,

deutet daraufhin, daß Stellung I der um OC drehbaren CH_3 -Gruppe (siehe Abb. 9) als Lage minimaler potentieller Energie besonders ausgezeichnet ist, d. h. besonders häufig ist.

In Stellung II dagegen müßte b_1 ungefähr gleich b_3 sein. Wäre Stellung I die einzig mögliche, so würde das Molekül fast Rotations-symmetrie besitzen, d. h. b_2 würde fast gleich b_3 werden. Der in Wirklichkeit beobachtete geringe Unterschied von $8 \cdot 10^{-25}$ deutet also darauf hin, daß daneben noch andere Stellungen der CH_3 -Arme möglich sind, d. h. daß diese um Stellung I beschränkt drehbar sind, also kleine Schwingungen ausführen.

Diese beschränkte Drehbarkeit läßt sich auch aus dem Gang der elektrischen Momente als sehr wahrscheinlich erschließen [STUART (52)], wenn man beachtet, daß wegen der räumlichen Behinderung der beiden CH_3 -Gruppen Stellung II gar nicht möglich ist. Dazu kommt, daß

¹ Es zeigt sich ferner, daß die entsprechenden Werte für die einzelnen Polarisierbarkeiten nur um etwa 3% voneinander abweichen, obwohl der Depolarisationsgrad um mehr als 20% verschieden angesetzt wurde, d. h. maßgebend für die Genauigkeit sind vor allem die Molekularrefraktion, dann die KERR-Konstante und zuletzt der Depolarisationsgrad.

² Die Unsicherheit im Δ -Werte beim Methyläther ist für die folgende Betrachtung unwesentlich.

wegen der Anziehung der Momente $\bar{O}C^+$ und $\bar{C}H_1^+$ eine Stellung minimaler potentieller Energie ist (diese Energie ist von der Größenordnung kT ci. 250 cal, reicht also aus, um die freie Drehbarkeit erheblich einzuschränken).

Um den Unterschied in den elektrischen Momenten der verschiedenen Äther zu erklären, nimmt SÄNGER¹ an, daß der Winkel am *O*-Atom bei Äthyläther etwas größer als beim Methyläther ist (10° genügen schon zur Erklärung) und daß dann uneingeschränkte Drehbarkeit vorhanden ist. In diesem Falle könnten aber b_1 und b_3 kaum so verschieden sein und ferner müßte das Äthermolekül dann einen Depolarisationsgrad ähnlich dem des Pentan $\Delta = 0,013$ besitzen. In Wirklichkeit ist der Depolarisationsgrad doppelt so groß, was wieder für ein gestrecktes Molekül spricht. Somit ist unser Modell, in dem die freie Drehbarkeit stark zugunsten von Stellung I eingeschränkt ist und bei dem der Winkel am *O*-Atom derselbe wie beim Methyläther ist, am besten mit allen Beobachtungen im Einklang.

Inzwischen ist es gelungen (STUART 55), aus Daten über Verbrennungswärmen in einzelnen Fällen die Wechselwirkungsenergie von Gruppen innerhalb eines Moleküls zu bestimmen und so Entfernungen anzugeben, bei denen sich zwei CH_3 -Gruppen anziehen bez. abstoßen. Aus diesen Betrachtungen folgt mit Sicherheit, daß Stellung II, auch wenn sich der Valenzwinkel am *O*-Atom um 10° öffnen würde, wegen sterischer Behinderung der beiden CH_3 -Gruppen unmöglich ist. Dreht man beide Gruppen um 90° aus der Papierebene heraus, so ergibt sich immer noch Abstoßung.

Daß der Valenzwinkel am *O*-Atom um mehr als 5° bis 10° deformiert wird, ist kaum denkbar, da Valenzwinkel, wie sich aus Verbrennungswärmen, wie auch aus optischen Daten (STUART 54) nachweisen läßt, außerordentlich stabil sind.

Wegen der Schwingungen der beiden CH_3 -Gruppen sind die bei Äthyläther beobachteten KERR-Konstanten und Depolarisationsgrade Mittelwerte aus allen möglichen Konstellationen. Folglich sind auch die angegebenen Polarisierbarkeiten Mittelwerte, wobei sich aber ihre Größe und die Lage der Achsen sowie die KERR-Konstante und der Depolarisationsgrad wegen der Symmetrie der beiden Arme, zumal bei kleinen Amplituden der Schwingungen, nur wenig ändern wird.

Tetrachlorkohlenstoff. Aus der KERR-Konstante $K < \pm 0,2 \cdot 10^{-15}$ bei 769 mm und 99,4° ergibt sich für die optische Anisotropie δ^2 0 bis $1,25 \cdot 10^{-3}$. Das CCl_4 -Molekül ist also ein reguläres Tetraeder, da jede andere Anordnung wegen der starken Polarisierbarkeit der *Cl*-Atome eine beträchtliche Anisotropie ergeben würde.

Aceton. Bekannt sind wieder K , μ , Δ und n . Das elektrische Moment

¹ SÄNGER, R.: Physik. Z. 31, 306 (1930).

fällt in die Richtung CO (siehe Abb. 10). Daß das O -Atom in einer Ebene mit den drei C -Atomen liegt, ist von vornherein zu erwarten¹. Für diesen Fall ergibt sich dann die Lage der optischen Achsen ohne weiteres aus der Symmetrie des Moleküls. Die Berechnung des Deformationsellipsoides führt zu folgenden Werten:

$$\left. \begin{array}{l} b_1 = 70,0 \\ b_2 = 47,7 \\ b_3 = 69,6 \end{array} \right\} \cdot 10^{-25}.$$

Wir haben also das überraschende Ergebnis, daß b_1 fast gleich b_2 ist, d. h. daß das Acetonmolekül eine Symmetrieachse hinsichtlich seiner optischen Polarisierbarkeit, nämlich b_2 , besitzt.

Gehen wir vom Aceton zu den höheren Ketonen über, so wird, falls die neu hinzukommenden Gruppen sich vorzugsweise in der Ebene C_1OC_2 anlagern, also eine ebene Zickzackkette bilden, die Anisotropie

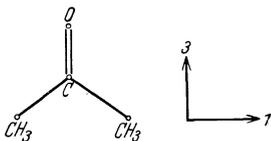


Abb. 10. Aceton.

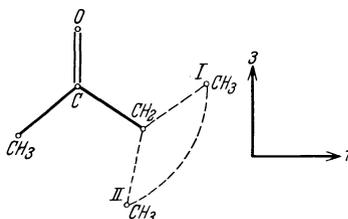


Abb. 11. Methyläthylketon.

zunehmen. Sollten sich dagegen die Seitenketten mehr räumlich anordnen, so müßte die geometrische Symmetrie des Moleküls bei den höheren Homologen zunehmen und damit die optische Anisotropie kleiner werden. Messungen des Depolarisationsgrades, nach denen derselbe innerhalb der Reihe mit wachsender Gliednummer ansteigt, deuten auf die erstere Möglichkeit hin.

Methyläthylketon. Bekannt sind K , μ und Δ . Die Achsen wollen wir wie in Abb. 11 legen, was genähert richtig ist. Für das Polarisationsellipsoid finden wir dann die folgenden Werte, die sich übrigens bei etwas anderer Achsenlage nur wenig ändern würden:

$$\left. \begin{array}{l} b_1 = 98,7 \\ b_2 = 60,6 \\ b_3 = 85,7 \end{array} \right\} \cdot 10^{-25}.$$

Wir erkennen daraus, daß, wie beim Übergang von Methyl- zum Äthyläther, die Achse b_2 am wenigsten, b_1 dagegen am meisten zunimmt. Dieses Ergebnis deutet wieder darauf hin, daß Stellung I bevorzugt ist, wie auch wegen der Anziehung der polaren $C=O$ und CH_3 -Gruppe zu erwarten ist.

¹ In Analogie z. B. zur ebenen Anordnung von cis und trans Äthylen und seinen Derivaten.

Zu einem sicheren Beweis müßten aber noch die Messungen an den höheren Homologen abgewartet werden. Es ist wohl möglich, daß bei diesen die KERR-Konstante das Vorzeichen wechselt, nämlich sobald $2 b_3 < b_1 + b_2$ wird.

Stickoxydul. Für dieses Molekül ist verschiedentlich¹ aus chemischen Gründen eine unsymmetrische gestreckte Konfiguration *NVO*, das *O*-Atom auf einer Seite, vorgeschlagen worden. In diesem Falle ist natürlich ein Dipolmoment zu erwarten. Aus den vorliegenden Beobachtungen des Depolarisationsgrades und der KERR-Konstanten läßt sich nun als größter, mit den Messungen eben noch verträglicher Wert für das elektrische Moment $0,15 \cdot 10^{-18}$ angeben. Dieses Ergebnis spricht nicht zugunsten eines unsymmetrischen Moleküls.

Schließlich wollen wir noch die KERR-Konstante einiger im flüssigen Zustand untersuchten Moleküle besprechen. Es liegt hier ein sehr umfangreiches Beobachtungsmaterial, teils an homogenen Flüssigkeiten [LEISER (28)], teils an verdünnten Lösungen [LIPPMANN (30)] vor. Da wir aber bei Flüssigkeiten weder das am Molekül angreifende Feld, noch die Assoziationsverhältnisse kennen, werden wir mit unseren Aussagen sehr zurückhaltend sein müssen.

Nun ist bei Flüssigkeiten wie bei Gasen im allgemeinen $|K_1| \ll |K_2|$ *, so daß wir häufig bereits aus dem Vorzeichen und der Größe der KERR-Konstanten, die dann im wesentlichen durch K_2 bestimmt ist, qualitative Schlüsse auf die Lage des elektrischen Momentes relativ zu den optischen Achsen und damit auf die Struktur des Moleküls ziehen können.

Betrachten wir z. B. die in Tabelle 11 aufgeführten mono- und disubstituierten Benzolderivate, bei denen wir ziemlich übereinstim-

Tabelle 11.

Stoff	$\mu \cdot 10^{18}$	$\frac{B}{B_s^2}$	Stoff	$\mu \cdot 10^{18}$	$\frac{B}{B_s}$
$C_6H_5 \cdot F$	1,39	1,91	$p-C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot NO_2$	4,50	64,00
$C_6H_5 \cdot Cl$	1,55	3,85	$C_6H_5 \cdot OCH_3$	1,2	0,35
$C_6H_5 \cdot Br$	1,50	3,74	$C_6H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$	1,2	0,40
$C_6H_5 \cdot J$	1,25	2,88	$o-C_6H_4 \cdot Cl \cdot OH$	1,30	189
$o-C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot Cl$	1,39	2,70	$C_6H_5 \cdot CH_2C_2H_5$	1-2	0,826
$p-C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot Cl$	1,74	7,11	OH (1, 4, 2)		
$C_6H_5 \cdot NO_2$	3,89	60,00	$C_6H_5NH_2$	1,51	-0,38
$o-C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot NO_2$	3,75	33,00	$o-CH_4 \cdot CH_3 \cdot NH_2$	1,5-2,0	-0,73
$m-C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot NO_2$	4,20	34,00	$m-C_6H_4 \cdot CH_3NH_2$	etwa 1,5	-1,28

mende optische Symmetrie erwarten dürfen, wie die nur wenig abweichenden Werte des am Dampf beobachteten Depolarisationsgrades

¹ Vgl. z. B. NOGES, W. A.: A Journ. Amer. Chem. Soc. 53, 2, S. 137, 1931.

* Wenn nicht gerade μ oder der Ausdruck $|2b_3 - b_2 - b_1|$ sehr klein wird.

² B_s bedeutet dabei die KERR-Konstante des Schwefelkohlenstoffs.

zeigen. Die Achse größter Polarisierbarkeit wird immer in der Ebene des Ringes liegen und von der Mitte nach dem stärksten polarisierbaren Substituenten gerichtet sein. Die nur bei HN_2 auftretende negative KERR-Konstante beweist [WOLF (59)], daß das Moment dieser Gruppe gegen die Ebene des Benzolringes geneigt ist. Die kleinen KERR-Konstanten von $C_6H_5 \cdot OCH_3$ und $C_6H_5 \cdot OC_2H_5$ deuten ebenfalls auf die Valenzwinkelung am O -Atom hin. Dieser Einfluß wird bei $C_6H_4 \cdot Cl \cdot OH$ wegen des starken $C-Cl$ -Momentes verdeckt. Wir finden auch also hier die Valenzwinkelung am N - und O -Atom, die sich auch aus der Diskussion der elektrischen Momente disubstituierter Benzolderivate ergibt¹.

Die aliphatischen Alkohole haben eine negative oder bei verzweigten Verbindungen eine kleine positive KERR-Konstante, was wegen der Winkelung am O -Atom ($\mu \perp b_{max}$), auch bei Assoziation, gut verständlich ist. Tertiärbutylalkohol, bei dem $\mu \parallel b_{max}$ wird, hat als einzige Ausnahme eine große positive KERR-Konstante, beweist also sehr schön (siehe Abb. 12) die Winkelung am O -Atom [WOLF (59)].

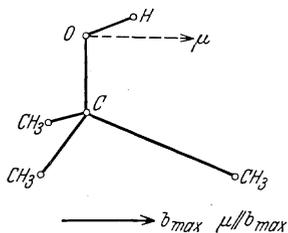


Abb. 12. Tertiärbutylalkohol.

Leider erscheint es beim heutigen Stande unseres Wissens ausgeschlossen, aus dem großen Beobachtungsmaterial noch weitere sichere Schlüsse zu ziehen.

Somit ergibt sich als dringlichste Aufgabe die Untersuchung der Assoziation und des inneren Feldes in Flüssigkeiten. Erst wenn wir Näheres über die Struktur in Flüssigkeiten wissen, können wir mit Aussicht auf Erfolg die KERR-Konstante flüssiger Substanzen molekular-theoretisch diskutieren.

10. Kerr-Effekt in Flüssigkeiten. Bei Flüssigkeiten versagt die LANGEVIN-BORNSche Orientierungstheorie vollständig, und zwar schon bei dipollosen Stoffen, auf die wir uns der Einfachheit halber in folgendem beschränken wollen. Einmal ist die beobachtete Temperaturabhängigkeit der KERR-Konstanten kleiner als die theoretisch zu erwartende². Ferner zeigt sich, daß, wenn man die Anisotropie des Moleküls mittels der LANGEVINSchen Formel (20 ohne Dipolglied) aus der KERR-Konstante der Flüssigkeit berechnet, diese wesentlich kleiner als die aus den Beobachtungen am Dampf abgeleitete Anisotropie wird.

Dasselbe Ergebnis erhalten wir, wenn wir die Anisotropie δ^2 eines Moleküls aus dem an der Flüssigkeit beobachteten Depolarisationsgrad berechnen. Das ist möglich mittels der folgenden von RAMANATHAN (43)

¹ Vgl. etwa den Bericht von H. SACK über Dipolmoment und Molekularstruktur in den Erg. exakt. Naturwiss. 8, 307 (1929).

² Vgl. etwa SZIVESSYS Handb. d. Physik 20, 769ff. (1929).

unter der Annahme vollkommen ungeordneter Verteilung der Moleküle abgeleiteten Beziehung¹

$$\delta^2 = \frac{5 \cdot R \cdot T \beta N}{N_L} \cdot \frac{\Delta}{6-7\Delta} \quad 34$$

Dabei bedeuten N_L die LOSCHMIDTSche Zahl, N die Zahl pro Kubikzentimeter, β die Kompressibilität und R die allgemeine Gaskonstante. Wie vor allem RAO (45) nachgewiesen hat, ist die so berechnete Anisotropie auch bei dipollosen Flüssigkeiten immer wesentlich kleiner als die aus dem Depolarisationsgrad bei der Lichtzerstreuung am Dampfe mittels der Beziehung (5) $\delta^2 = \frac{5\Delta}{6-7\Delta}$ berechnete Anisotropie.

Es sind also die bisherigen Theorien des KERR-Effektes und der Lichtzerstreuung nicht ohne weiteres auf Flüssigkeiten übertragbar.

Doch gibt es wenigstens eine schwankungstheoretische und daher von allen Voraussetzungen hinsichtlich der Assoziation und des inneren Feldes unabhängige, KERR-Effekt und Depolarisationsgrad verknüpfende Beziehung, die von GANS (17) abgeleitet worden ist².

$$B = \frac{3}{8} \beta \frac{(n_{\infty}^2 - 1)(n - 1)}{\pi \cdot n \cdot \lambda} \cdot \frac{\Delta}{6-7\Delta} \quad 35$$

Diese rein phänomenologische Beziehung zwischen Δ und B ist bei dipollosen Molekülen durchweg gut bestätigt [GANS (17), CABANNES (6)] und darf als grundlegend angesehen werden. Natürlich vermag sie uns nichts über die Struktur der Moleküle auszusagen, doch gestattet sie die bei der Lichtzerstreuung gewonnenen Erfahrungen auf den KERR-Effekt zu übertragen und umgekehrt.

Es sind verschiedene Versuche unternommen worden, die Unstimmigkeiten der molekularen Theorien zu beheben. So hat LUNDBLAD (31) den LANGEVINSchen Ansatz durch Berücksichtigung einer asphärischen Wirkungsfläche des Moleküls zu erweitern gesucht. Seine Theorie vermag, da die Exzentrizität dieser Wirkungsfläche mit der Temperatur wächst, die bei CS_2 beobachtete Temperaturabhängigkeit besser wiederzugeben, doch weichen die nach ihr berechneten KERR-Konstanten in ihrer absoluten Größe noch mehr als die nach LANGEVIN berechneten von der Erfahrung ab.

Einen etwas anderen Weg haben RAMAN und KRISHNAN (39, 40) eingeschlagen, indem sie dem Molekül auch in der Flüssigkeit die Anisotropie des freien Moleküls zuordnend die Anisotropie des am Molekül angreifenden Polarisationsfeldes berücksichtigen, wie sie sich ergibt, wenn die umgebenden, sonst als vollkommen ungeordnet angenommenen Moleküle einen Hohlraum elliptischer Gestalt, dessen Begrenzung mit der durch Röntgenuntersuchungen bestimmbar Oberfläche des Moleküls

¹ Bei idealen Gasen, wo wegen $\beta = \frac{1}{p} \frac{RT\beta N}{N_L} = 1$ ist, geht diese Formel direkt in die für Gase gültige Beziehung (5) über.

² Diese Formel geht, wie es sein muß, für Gase in die Beziehung (28) über.

zusammenfallen soll, polarisieren. Tatsächlich erhalten sie bei Berücksichtigung dieser Anisotropie des am Molekül angreifenden Feldes Formeln, welche bei einigen gesättigten Kohlenwasserstoffen und beim Benzol die beobachteten Werte für Δ und K bei Zimmertemperatur recht gut wiedergeben.

Diese Übereinstimmung scheint aber nur bei Zimmertemperatur vorhanden, daher rein zufällig zu sein. Denn die nach der RAMAN-KRISHNANschen Theorie berechnete Temperaturabhängigkeit des Depolarisationsgrades stimmt keineswegs mit der Erfahrung überein. Vielmehr nimmt der beobachtete Depolarisationsgrad viel langsamer als der berechnete ab, offenbar infolge einer Zunahme der Anisotropie mit wachsender Temperatur. Berechnet man weiterhin aus dem beobachteten Depolarisationsgrad mittels der allgemein gültigen GANSSchen Beziehung (36) die KERR-Konstante als Funktion der Temperatur, so erhält man, wie STUART (50) für Pentan gezeigt hat, einen ganz anderen, und zwar unregelmäßigen Temperaturverlauf, als nach der Theorie von RAMAN und KRISHNAN, die im wesentlichen dieselbe Temperaturabhängigkeit wie die von LANGEVIN ergibt. Der Ansatz von RAMAN und KRISHNAN ist also in seiner jetzigen Form nicht brauchbar.

Die Ursachen für das Versagen der Theorie sind von STUART (50) diskutiert worden. Einmal ist man im Sinne der SILBERSTEINSchen Theorie, welche die Anisotropie des freien Moleküls auf die wechselseitige Induktion der das Molekül bildenden Atome und Atomgruppen zurückführt, nicht ohne weiteres berechtigt, dem Molekül auch in der Flüssigkeit, wo seine Atome noch in Wechselwirkung mit Atomen von Nachbarmolekülen stehen können, von vornherein die Anisotropie des freien Moleküls zuzuschreiben. Dieser Punkt bedarf einer besonderen Prüfung. Zum mindesten wird diese Anisotropie des freien Moleküls dann geändert werden, wenn dieses mit anderen Molekülen in besonders enge Berührung kommt, d. h. wenn Assoziation vorliegt. Und zwar wird eine Gruppe anisotroper Moleküle (denken wir z. B. an eine Gruppe mit geschichteten scheibenförmigen Benzolmolekülen, die wie Geldstücke in einer Geldrolle zusammen liegen, oder an parallel aneinandergelagerte lange Kohlenwasserstoffketten) wegen der Wechselwirkung von Molekül zu Molekül eine kleinere Anisotropie als das freie Molekül haben. Daß solche Gruppen tatsächlich in Flüssigkeiten vorhanden sind und das ihr Auftreten stark von der geometrischen Form (Wirkungssphäre) des Moleküls abhängt, folgt mit großer Sicherheit aus den Untersuchungen der Röntgenspektren organischer Flüssigkeiten von STEWART¹, KATZ u. SELMAN² und KRISHNAMURTI³. Wir dürfen weiter

¹ Vgl. z. B. STEWART, G. W.: *Physic. Rev.* **33**, 889 (1929) und *Rev. of modern Physics* **2**, 116 (1930).

² KATZ, J. R. u. J. SELMAN: *Z. Physik* **66**, 834 (1930).

³ KRISHNAMURTI, P.: *Indian J. of Phys.* **2**, 355 (1928); **4**, 449 (1930).

annehmen, daß die Achsen dieser Gruppen völlig regellos verteilt sind und daß der Zusammenhalt innerhalb derselben so lose ist, daß die Moleküle dauernd von einer Gruppe zur anderen wandern.

Für die Richtigkeit dieser Vorstellungen von der Assoziation in Flüssigkeiten spricht auch die Tatsache, daß nach RAOS (45) Untersuchungen des Depolarisationsgrades die Anisotropie der Flüssigkeit mit wachsender Temperatur rasch größer wird und einige zehn Grade unterhalb der kritischen Temperatur, wo die Moleküle praktisch frei werden, gleich der am Dampf beobachteten Anisotropie wird.

Sobald eine solche Gruppenbildung stattfindet, ist auch die andere Annahme der RAMAN-KRISHNANSCHEN Theorie, nämlich die, daß die Moleküle vollkommen ungeordnet das zu polarisierende Molekül umgeben, nicht mehr zulässig, so daß der Ansatz für das am Molekül angreifende Feld einer Revision bedarf. Solange wir jedoch nicht mehr über die Bildung temporärer Gruppen und über die sie zusammenhaltenden Kräfte wissen, erscheint es aussichtslos, eine befriedigende molekulare Theorie des KERR-Effektes in Flüssigkeiten zu gewinnen.

Dagegen bietet der KERR-Effekt die Möglichkeit, unter geeigneten Versuchsbedingungen in Lösungen das Entstehen und Verhalten der molekularen Gruppen in Abhängigkeit von der Konzentration und der Temperatur zu untersuchen. So vermag das Studium des KERR-Effektes in Flüssigkeiten einen Beitrag zur Lösung des so verwickelten Problems der Struktur von Flüssigkeiten, d. h. des Problems der molekularen Wechselwirkung zu liefern.

Untersuchungen dieser Art sind vom Verfasser in Angriff genommen.

Literaturverzeichnis.

1. BERGHOLM, C.: Ann. Physik 65, 128 (1921).
2. BORN, M.: Berl. Ber. 1916, 611, 647.
2a.— Ann. Physik 55, 177 (1918).
3. BRIEGLEB, G. und K. L. WOLF: Fortschr. Chemie, Physik u. Phys. Chem. 21, Nr. 3, 1931.
4. CABANNES, J. et A. LEPAPE: C. r. Acad. Sci. Paris 179, 325 (1924).
5. — et GAUZIT, J.: J. Physique et Radium 6, 182 (1925).
6. — La diffusion moléculaire de la lumière. Paris 1929.
7. — et J. ROCARD: J. Physique et Radium 10, 52 (1929).
8. — — Trans. Farad. Soc. 25, 813 (1929).
9. — — Anisotropie des molécules. Effet Raman. Conf. d'Art. sci. et industr. Paris 1930.
10. CARELLI, A.: Rend. Lincei 9, 165 (1929).
11. DICKINSON, R. G., DILLON, R. T. a. F. RASETTI: Physic. Rev. 34, 582 (1929).
12. DEBYE, P.: Handb. d. Rad. 6, 781 (1923).
13. ENDERLE, A.: Diss. Freiburg 1912.
14. GANS, R.: Ann. Physik 62, 331 (1920).
15. — Ebenda 64, 481 (1921).
16. — Ebenda 65, 97 (1921).
17. — Z. Physik 17, 353 (1923).

18. GANS, R.: Handb. d. exper. Physik **19**, 343 (1928).
19. HANSEN, D. E.: Diss. Karlsruhe 1912.
20. HAVELOCK, T. H.: Philosophic. Mag. **3**, 158 (1927).
21. — Ebenda **3**, 433 (1927).
22. HERZFELD, K. F.: Ann. Physik **69**, 369 (1922).
23. HILL, E. L. a. E. L. KEMBLE: Proc. nat. Acad. Sci U. S. A. **15**, 387 (1929).
24. KRONIG, R. DE L.: Z. Physik **45**, 458 (1927).
25. — Ebenda **47**, 702 (1928).
26. LANGEVIN, P.: Radium **7**, 249 (1910).
27. — C. r. Acad. Sci. Paris **151**, 475 (1910).
28. LEISER, R.: Abh. Bunsenges. **1910**, Nr 4.
29. — Physik. Z. **12**, 955 (1911).
30. LIPPMANN, Z.: Elektrochemie **17**, 15 (1911).
31. LUNDBLAD, R.: Optik der dispergierenden Medien. Uppsala 1920.
32. LYON, A. u. F. WOLFRAM: Ann. Physik **63**, 739 (1920).
33. MANNEBACK, C.: Z. Physik **62**, 224 (1930).
34. — Nature **125**, 88 (1930).
35. — Naturwiss **17**, 364 (1929).
36. PRINGSHEIM, P.: Handb. d. Physik **21**, 620, 633 ff. (1929).
37. RAMAN, C. V.: Molecular Diffraction of light. Calcutta 1923.
38. — und K. S. KRISHNAN: Philosophic. Mag. **3**, 713, 729 (1927).
39. — — Proc. roy. Soc. Lond. (A) **117**, 1 (1927).
40. — — Philosophic. Mag. **5**, 498 (1928).
41. RAMANATHAN, K. R.: Proc. roy. Soc. Lond (A) **107**, 684 (1925).
42. — Ebenda **110**, 123 (1926).
43. — Proc. Indian Assoc. Cult. Sci. **8**, 181 (1923).
44. RAO, J. RAMAKRISNA: Indian J. **2**, 61 (1927).
45. RAO, S. RAMACHANDRA: Ebenda **2**, 7 (1927).
46. RASSETTI, F.: Proc. nat. Acad. Sci. U. S. A. **15**, 234, 515 (1929).
47. SILBERSTEIN, L.: Philosophic. Mag. **33**, 92, 215, 521 (1927).
48. STUART, H. A.: Z. Physik. **55**, 358 (1929).
49. — Ebenda **59**, 13 (1929).
50. — Ebenda **63**, 533 (1930).
51. — Physik. Z. **31**, 81 (1930).
52. — Ebenda **31**, 616 (1930).
53. — Erscheint demnächst in Z. Physikal. Chem. B.
54. — „ „ „ Physikal. Z.
55. — „ „ „ Journ. of Amer. Chem. Soc.
56. SZIVESSY, G.: Z. Physik **6**, 311 (1921).
57. — Ebenda **26**, 323 (1924).
58. — Handb. d. Physik **21**, 724 ff. (1929).
59. WOLF, K. L.: Leipziger Vorträge 1929.
60. — BRIEGLEB, G. u. H. A. STUART: Z. physik. Chem. **6**, 163 (1929).

Die Prädissoziation und verwandte Erscheinungen.

Von GERHARD HERZBERG, Darmstadt.

Mit 22 Abbildungen.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung	207
I. Allgemeines über die beobachteten Erscheinungen	208
1. Diffuse Molekülspektren	208
2. Abbrechen von Emissionsbanden	209
II. Theoretische Grundlagen	212
1. Allgemeines über das Termschema eines Moleküls	212
2. Spontane strahlungslose Zerfallsprozesse	215
III. Die Prädissoziation und ihre theoretische Deutung	223
1. Die Prädissoziation ein AUGER-Effekt	223
a) Allgemeines	223
b) Fall I der Prädissoziation	225
c) Fall II und III der Prädissoziation	229
2. Übergangswahrscheinlichkeiten, Auswahlregeln usw. bei der Prädissoziation	232
a) Auswahlregeln und Übergangswahrscheinlichkeiten nach KRONIG	233
b) Das FRANCK-CONDONSche Prinzip bei der Prädissoziation.	237
c) Zerfallswahrscheinlichkeit bei Fall III	247
d) Durchbrechung der KRONIGSchen Auswahlregeln	251
e) Druck und Temperatureinfluß auf die Prädissoziation	252
3. Die Prädissoziation als photochemischer Primärprozeß, Bestimmung von Dissoziationswärmern und sonstige chemische Anwendungen	254
4. Störungen in Bandenspektren	260
IV. Andere diffuse Molekülspektren	264
1. Diffuse Banden nach WINANS, SOMMERMEYER und KUHN	264
2. CONDONSche Beugungsbanden	269
V. Zusammenstellung der experimentellen Ergebnisse	271
1. Zweiatomige Moleküle	271
2. Mehratomige Moleküle	276
Literaturverzeichnis	281

Einleitung.

Jede Spektrallinie hat eine gewisse Breite, ist also in Wirklichkeit eigentlich keine scharfe Linie, sondern ein wenn auch meist sehr schmales kontinuierliches Spektrum. Diese Breite ist bedingt einmal durch die sogenannte *natürliche Linienbreite* (s. w. u.), außerdem durch den Doppereffekt (je höher die Temperatur, um so größer die Breite) und durch

den Druckeffekt (LORENTZsche Stoßdämpfung oder Kopplungsverbreiterung). Insbesondere durch den Druckeffekt kann eine Spektrallinie, die normalerweise eine Breite von weniger als $\frac{1}{1000}$ AE hat, unter Umständen eine viel größere Breite, bis zu 1 AE und mehr erhalten. Es gibt aber auch Fälle, in denen die *natürliche Linienbreite* sehr groß ist (auch bei niedrigem Druck). Solche *eigentlichen diffusen Spektren* treten besonders bei Molekülen häufig auf. In den letzten Jahren hat die Untersuchung und Deutung dieser *diffusen Bandenspektren* bedeutende Fortschritte gemacht. Es hat sich dabei gezeigt, daß sie in engem Zusammenhang mit gewissen chemischen Prozessen stehen (photochemischer Primärprozeß, monomolekulare Reaktionen) und neue Methoden zur spektroskopischen Bestimmung von Dissoziationswärmen an die Hand geben, also auch *für die Chemie von Bedeutung* sind. Gerade hier zeigt sich der Zusammenhang zwischen Spektroskopie und Chemie besonders deutlich (vgl. FRANCK [26]). Es scheint deshalb nützlich zu sein, über den Stand der Erforschung dieser diffusen Bandenspektren und einiger damit eng zusammenhängender Erscheinungen der Bandenspektroskopie hier zusammenfassend zu berichten.

Wir lassen dabei also diejenigen diffusen Bandenspektren, die durch Druckverbreiterung usw. von scharfen Spektren entstehen, außer acht¹. Sie sind bisher noch wenig untersucht worden. Dagegen haben wir hier vor allem zu berichten über diejenigen wesentlich diffusen Spektren, die durch *Prädissoziation* hervorgerufen sind und über das damit in engem Zusammenhang stehende Abbrechen von Emissionsbanden. Daher haben wir den obigen Titel gewählt. Außerdem sollen auch noch einige andere Fälle von wesentlich diffusen Spektren, soweit sie theoretisch gedeutet sind, besprochen werden.

I. Allgemeines über die beobachteten Erscheinungen.

1. Diffuse Molekülspektren.

Prädissoziationspektren. V. HENRI (40, 41) hat zuerst gefunden, daß in manchen Serien von Absorptionsbanden die einzelnen Linien der Feinstruktur an einer mehr oder weniger scharf bestimmten Stelle der Serie unscharf (diffus) werden. Diese Verbreiterung geht meist so weit, daß die Feinstruktur der Banden überhaupt nicht mehr zu erkennen ist, so daß die einzelnen Banden als *schmale kontinuierliche Spektren* erscheinen². Immerhin erscheinen sie meist noch deutlich als Banden mit unsymmetrischer Intensitätsverteilung und Andeutung von Kanten, wenn diese auch nicht mehr scharf sind. Manchmal werden die Banden bei kürzeren Wellen wieder scharf.

¹ Selbstverständlich auch diejenigen Banden, die nur infolge geringer Auflösung diffus erscheinen.

² In den meisten Fällen ist diese Erscheinung unabhängig vom Druck, beruht also wirklich auf extrem großer *natürlicher* Linienbreite.

HENRI hat dieser Erscheinung des Diffuswerdens in einer Serie von Absorptionsbanden den Namen *Prädissoziation* gegeben. Sie wird besonders oft bei mehratomigen Molekülen beobachtet, tritt aber auch bei einigen zweiatomigen Molekülen auf. Abb. 1 gibt ein Spektrogramm des zuerst von HENRI und TEVES (49) untersuchten Absorptionsspektrums von S_2 ¹, bei dem das Diffuswerden sogar an zwei Stellen (P_1 und P_2) auftritt, und auch das Wiederscharfwerden deutlich zu sehen ist. Abb. 2 gibt als weiteres Beispiel ein Spektrogramm (mit Mikrophotogramm) des Absorptionsspektrums von NO_2 , das einer Arbeit von HENRI (44) entnommen ist, und auf dem besonders schön das plötzliche Unschärfwerden zu erkennen ist. Diese Art von diffusen Molekülspektren ist bisher nur in Absorption beobachtet worden.

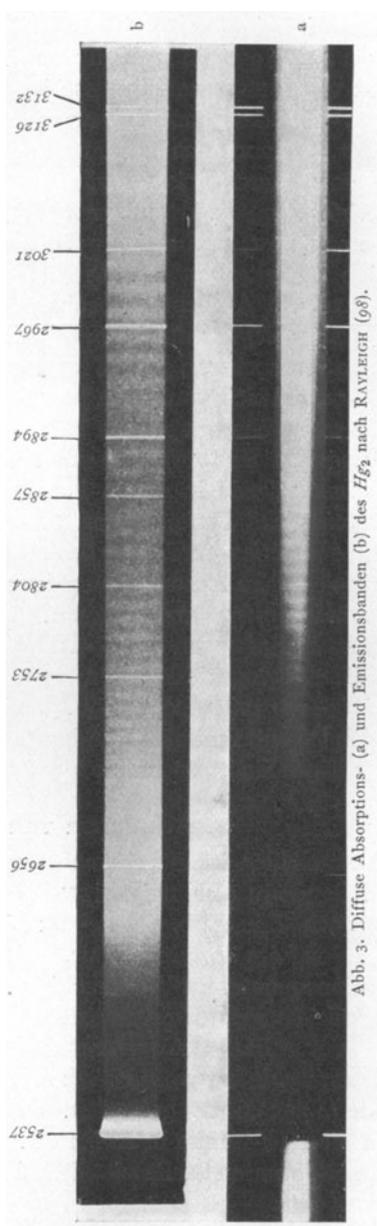
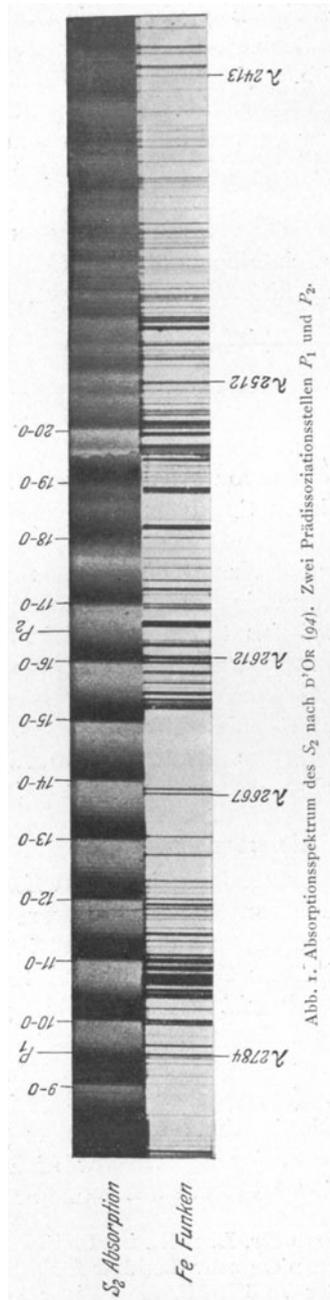
Sonstige diffuse Molekülspektren. Außer diesen eigentlichen Prädissoziationsspektren gibt es noch eine zweite Art von diffusen Molekülspektren, die sich von den ersteren charakteristisch unterscheiden. Sie haben meist überhaupt kein bandenförmiges Aussehen mehr (keine Andeutung von Kanten), sondern sind Folgen von *symmetrischen Intensitätsfluktuationen* in einem kontinuierlichen Spektrum. Sie treten in *Absorption und Emission* auf.

In *Absorption* werden sie beobachtet an den langwelligen Grenzen der kontinuierlichen Absorptionsspektren einer Reihe von Metallmolekülen, Metallhalogeniden und anderen. In *Emission* treten sie auf in elektrischen Entladungen oder bei Fluoreszenz in denselben Metaldämpfen und Metallhalogeniddämpfen, sowie in Flammen, die bei der Bildung der letzteren entstehen. Abb. 3 gibt als Beispiel diffuse Absorptionsbanden (a) und Emissionsbanden (b) von Hg_2 nach RAYLEIGH (98), Abb. 4 eine diffuse Emissionsbande des Hg_2 , ebenfalls nach RAYLEIGH (100).

2. Abbrechen von Emissionsbanden.

Bekanntlich ist die normale Intensitätsverteilung in einem Zweige einer Bande in Abhängigkeit von der Rotationsquantenzahl durch eine Kurve wie I in Abb. 5 gegeben: ein breites Maximum, das an beiden Seiten langsam abfällt und sich mit steigender Temperatur zu höheren Rotationsquantenzahlen verschiebt. Dasselbe gilt für die Verteilung der Moleküle über die Rotationszustände des Anfangs- bzw. Endzustandes. Eine sehr auffällige Abweichung von dieser normalen *thermischen Intensitätsverteilung* hat wohl zuerst MULLIKEN (86) an einer CaH -Emissionsbande (λ 3533,6 AE) gefunden. Dieselbe ist in Abb. 6 reproduziert (vgl. auch die AlH -Bande in Abb. 11a). Die Rotationsfeinstruktur bricht an einer bestimmten Stelle plötzlich ab. Die letzte Linie hat noch normale

¹ Dieses Spektrogramm wurde von Herrn Dr. L. D'OR im Institut von Prof. HENRI aufgenommen. Ich bin Herrn D'OR sehr dankbar für die Erlaubnis, dieses Spektrogramm schon vor der Veröffentlichung seiner Arbeit hier reproduzieren zu dürfen.



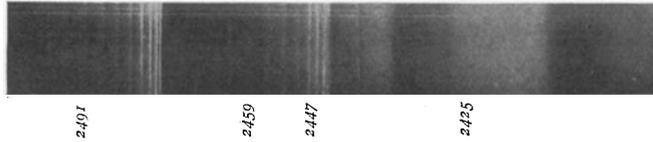
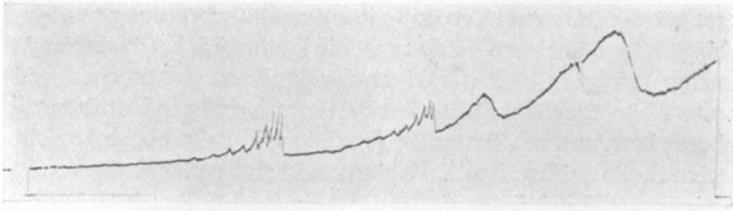


Abb. 2. Teil des Absorptionsspektrums des NO_2 nach HENRI (44).

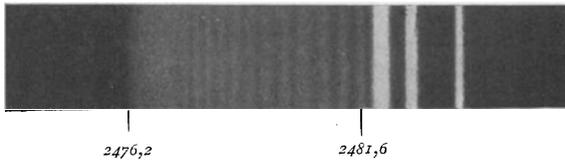


Abb. 4. Diffuse Emissionsbande des Hg_2 bei $\lambda 2476$ nach RAYLEIGH (100).

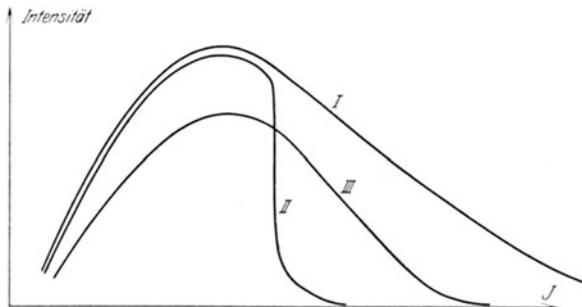


Abb. 5. Normale (I) und anormale (II) Intensitätsverteilung in einem Bandenzweig. Druckeffekt (III).

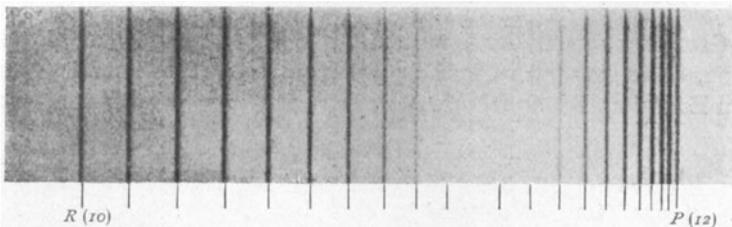


Abb. 6. Abbrechen der CaH -Bande $\lambda 3533,6$ bei $R (10)$ bzw. $P (12)$ nach MULLIKEN (86).

Intensität, die folgenden sind aber nicht mehr vorhanden oder haben äußerst geringe Intensität, so daß die Intensitätsverteilung wie Kurve II in Abb. 5 ist. Manchmal sind auch die letzten Linien verbreitert. Das Abbrechen erfolgt in beiden Zweigen der Bande an entsprechender Stelle, d. h. das Abbrechen der Bande beruht darauf, daß die Rotationsniveaus des oberen bzw. unteren Zustandes (im obigen Fall des oberen) an einer bestimmten Stelle „abbrechen“. Es sind heute eine ganze Reihe von solchen Fällen bekannt. In einigen von ihnen ist ein starker Druckeffekt gefunden worden, derart, daß das Abbrechen bei hohem Druck verschwindet.

Es hat sich gezeigt, daß in fast allen Fällen¹ dieses Abbrechen in engem Zusammenhang mit der Prädissoziation steht.

II. Theoretische Grundlagen.

1. Allgemeines über das Termschema eines Moleküls.

Bekanntlich kann man die Energie eines Molekülzustandes in drei verschiedene Bestandteile verschiedener Größenordnung zerlegen, die

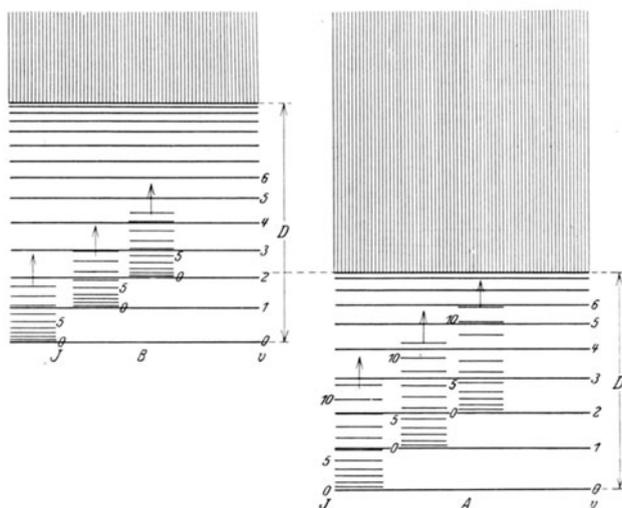


Abb. 7. Schema der Elektronenzustände (A und B), Schwingungs- und Rotationsterme eines zweiatomigen Moleküls.

Elektronenenergie, die *Schwingungsenergie* und die *Rotationsenergie*. Nach den Grundannahmen der Quantentheorie können diese drei Energieformen, da es sich um periodische Bewegungen handelt, nicht alle möglichen Energiewerte annehmen, sondern nur ganz bestimmte diskrete

¹ Bei He_2 sind einige Banden gefunden worden, bei denen auch ein solches Abbrechen auftritt, das aber auf Entkoppelungserscheinungen beruht. Dies soll im folgenden nicht behandelt werden. WATSON (121) hat versucht, auch einige hier zu besprechende Fälle so zu erklären.

Werte. Die durch $h \cdot c$ dividierten Energiewerte bezeichnet man bekanntlich als *Terme*. Sie werden gemessen in cm^{-1} . Das *Termschema* eines zweiatomigen Moleküls gibt Abb. 7 schematisch wieder. Es sind nur zwei verschiedene Elektronenterme (A und B) eingezeichnet. In Wirklichkeit hat das Molekül ebenso wie das Atom natürlich eine ganze Reihe von solchen¹.

Stabile und instabile Elektronenzustände. Jeder Elektronenterm des Moleküls ist charakterisiert durch ein bestimmtes Anziehungsgesetz der Atome, eine bestimmte Potentialkurve. Abb. 8 gibt die Potentialkurven für eine Reihe von Elektronenzuständen eines zweiatomigen Moleküls. Bei großem Kernabstand nähern sich die Potentialkurven asymptotisch den Termen der getrennten Atome. Wie in der Abb. 8 angedeutet, können aus ein und denselben Atomzuständen sich mehrere ganz verschiedene Molekülzustände ergeben (z. B. a, b, c), die sich durch die verschiedene gequantelte gegenseitige Orientierung der Bahnimpuls- und Spinvektoren der einzelnen Atome unterscheiden. Näheres hierüber findet man in dem zusammenfassenden Bericht von F. HUND in Band VIII dieser Ergebnisse.

Wenn die Kurve der potentiellen Energie in einem der entstehenden Molekülzustände ein Minimum hat, so hat man einen *normalen stabilen Molekülzustand*

im üblichen Sinne. Der Kernabstand des Minimums ist der Gleichgewichtsabstand. Ein solcher Elektronenzustand hat diskrete Schwingungs- und Rotationsniveaus wie die in Abb. 7 gezeichneten.

Wenn die Kurve der potentiellen Energie kein Minimum hat (z. B. c in Abb. 8) oder nur bei sehr großem Kernabstand ein ganz flaches Minimum hat (z. B. d), so sind (zum mindesten praktisch) keine diskreten Schwingungs- und Rotationsniveaus vorhanden. Die Potentialkurve bedeutet, daß bei Annäherung der beiden Atome immer oder fast immer *Abstoßung* stattfindet, wie bei den anderen Potentialkurven in dem Teil, der oberhalb der Asymptote liegt. Die Atome können sich mit jeder beliebigen Relativgeschwindigkeit (Energie) einander nähern bzw. sich

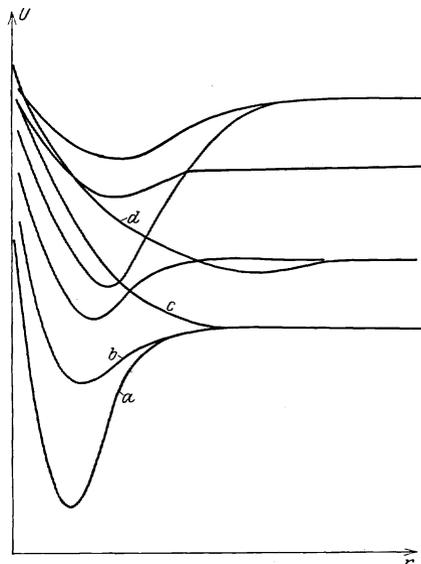


Abb. 8. Potentialkurven für verschiedene Elektronenzustände eines zweiatomigen Moleküls.

¹ Im Prinzip unendlich viele.

voneinander entfernen¹, entsprechend verschiedenen Kernabständen und verschiedener potentieller Energie des Umkehrpunktes der Bewegung. Diese Zustände haben also, ebenso wie die anderen oberhalb der Asymptote, ein *kontinuierliches Termspektrum*.

Wenn *diese kontinuierlichen Zustände* mit Abstoßungspotentialkurven auch keine stabilen Molekülzustände sind, so sind sie deshalb *nicht weniger reell*. Sie machen sich spektroskopisch durch kontinuierliche Spektren bemerkbar, die dem Übergang von einem stabilen Molekülzustand zu einem solchen instabilen entsprechen und außerdem sind sie gerade die *Ursache der* hier zu besprechenden *Prädissoziationserscheinungen*, wie weiter unten im einzelnen auseinandergesetzt werden wird.

Bezeichnung der Elektronenterme. Bei zweiatomigen Molekülen unterscheidet man je nach dem Wert des Elektronenbahndrehimpulses Λ in Richtung der Kernverbindungsline² Σ ($\Lambda = 0$), Π ($\Lambda = 1$), Δ ($\Lambda = 2$) usw. Terme. Wie bei den Atomen hängt die Multiplizität vom resultierenden Spinvektor S ab und zwar ist sie $= 2S + 1$. Die Resultierende von Λ und S bezeichnet man mit Ω . Man benutzt dann analog wie bei den Atomtermen Symbole wie ${}^2\Pi_{\frac{1}{2}}$, ${}^3\Delta_2$ usw., wo der linke obere Index die Multiplizität, der rechte untere den Ω -Wert angibt. Wegen Einzelheiten muß wieder auf den Bericht von HUND (64) verwiesen werden.

Schwingungsniveaus. Wie aus Abb. 7 hervorgeht, nehmen die Abstände ΔG der Schwingungsniveaus eines Elektronenzustandes eines zweiatomigen Moleküls mit zunehmender Schwingungsquantenzahl v langsam ab und zwar im einfachsten Fall nach der Formel

$$\Delta G = \omega_0 - 2x_0\omega_0v,$$

wo ω_0 die Schwingungsfrequenz für $v=0$ ist und $x_0 \ll 1$. Für eine mehr oder weniger große Schwingungsquantenzahl v_0 wird dieser Abstand $= 0$. Das bedeutet *Dissoziation* des Moleküls³. Der Abstand dieser *Konvergenzstelle* vom nullten Schwingungsniveau gibt die *Dissoziationsarbeit* D in dem betreffenden Elektronenzustand (s. Abb. 7).

Rotationsniveaus. Die Rotationsniveaus eines zweiatomigen Moleküls sind bekanntlich im einfachsten Fall gegeben durch die Formel

$$F = BJ(J + 1),$$

wo B eine Konstante ist, die vom Trägheitsmoment abhängt, und J eine ganze Zahl ist. Ihre Abstände nehmen also mit zunehmendem J

¹ Da es sich um einen aperiodischen Vorgang handelt, besteht keine Quantelung.

² Das ist die Summe der Komponenten der Bahnimpulse der einzelnen Atome in Richtung der Kernverbindungsline in üblicher Weise in Einheiten $\frac{h}{2\pi}$.

³ Vgl. den zusammenfassenden Bericht von H. SPONER in Band VI dieser Ergebnisse.

stark zu ($\Delta F = 2B + 2Bf$) (s. Abb. 7). J ist bis auf den Faktor $\frac{h}{2\pi}$ der *Gesamtdrehimpuls* des Moleküls, der sich aus dem Elektronendrehimpuls und dem Rotationsdrehimpuls zusammensetzt.

Die verschiedenen Rotationsterme unterscheiden sich außerdem noch durch ihre *Symmetrieeigenschaften*. Man unterscheidet einmal *positive und negative Terme*¹. Bei einem Σ -Term z. B. sind die Rotationsterme abwechselnd positiv und negativ. Bei $\Pi, \Delta \dots$ Termen gibt es für jeden J -Wert einen positiven und einen negativen Term. Es gilt die Auswahlregel für Übergänge mit Strahlung: positive Terme kombinieren nur mit negativen und umgekehrt. Bei *Molekülen mit gleichen Kernen* kommt dazu außerdem noch die *Symmetrie in den Kernen*. Entweder sind für einen bestimmten Elektronenzustand die positiven Rotationsterme symmetrisch in den Kernen, die negativen antisymmetrisch² (gerade Terme z. B. Σ_g) oder umgekehrt (ungerade Terme z. B. Π_u). Es gilt sehr streng bei jeder Art von Beeinflussung des Moleküls die Auswahlregel: symmetrische Terme kombinieren nur mit symmetrischen, antisymmetrische nur mit antisymmetrischen³.

Mehratomige Moleküle. Das Bisherige gilt alles für zweiatomige Moleküle, zum Teil aber auch für mehr als zweiatomige. Bei diesen hat man nur *statt der einen Serie von Schwingungsniveaus eine ganze Reihe von solchen Serien* für einen und denselben Elektronenzustand und infolgedessen auch eine ganze Reihe von Potentialkurven. Außerdem hat man im allgemeinen Fall *drei Rotationsfreiheitsgrade* statt des einen bei zweiatomigen Molekülen. Dadurch wird natürlich das Termschema erheblich komplizierter. Das ist aber für das folgende nicht so wichtig. Eine Systematik der Elektronenzustände mehratomiger Moleküle gibt es noch nicht.

2. Spontane strahlungslose Zerfallsprozesse.

Das HEISENBERGSche Resonanzphänomen. Das He-Atom kann man nach der Wellenmechanik in erster, allerdings sehr grober Näherung so behandeln, als ob keine Wechselwirkung zwischen den beiden Elektronen vorhanden wäre. Die möglichen Energiezustände für jedes Elektron sind dann die des He^+ , nämlich $-\frac{4Rhc}{n^2}$. Befindet sich das erste Elektron im tiefsten Zustand, das zweite im Zustand mit der Quantenzahl n , so ist die Eigenfunktion dieses He-Zustandes in erster Näherung $\psi = \varphi_1(1) \varphi_n(2)$,

¹ Je nachdem die ψ -Funktion bei Spiegelung am Koordinatenursprung (Schwerpunkt des Moleküls) unverändert bleibt oder das Vorzeichen wechselt.

² D. h. die Eigenfunktion bleibt bei Vertauschung der Kerne unverändert bzw. ändert ihr Vorzeichen.

³ Es erfolgt z. B. nur äußerst langsam die Umwandlung von Parawasserstoff in Orthowasserstoff und umgekehrt.

wobei die φ_i Wasserstoffeigenfunktionen sind. Einen Zustand derselben Energie erhält man, wenn sich das zweite Elektron im tiefsten Zustand und das erste im n ten befindet. Dann ist $\psi = \varphi_1(2)\varphi_n(1)$. Infolge der in Wirklichkeit bestehenden Kopplung (Abstoßung) zwischen den beiden Elektronen findet ein beständiges Pendeln von einem Zustand in den anderen statt (HEISENBERG [37]), analog wie bei zwei gekoppelten Oszillatoren. Daraus ergibt sich dann, wie hier nicht gezeigt werden kann, der Zerfall des He-Termschemas in zwei nicht kombinierende Teilsysteme (Ortho- und Para-He)¹, sowie die große Abweichung der wirklichen He-Terme von den obigen und der beträchtliche Energieunterschied des Ortho- und Parasystems.

Natürlich kann sich auch das eine Elektron im zweiten Quantenzustand, das andere im n ten befinden

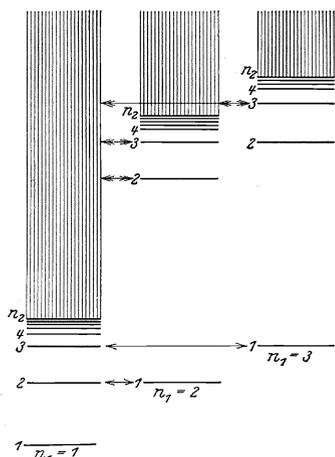


Abb. 9. Termschema des He (nullte Näherung), HEISENBERGSche Resonanz, strahlungsloser Zerfall nach WENTZEL (126).

usw. (allgemein n_1, n_2). Das so entstehende Niveauschema zeigt Abb. 9. An jede Folge mit bestimmten n_1 schließt sich ein kontinuierliches Term-spektrum an, entsprechend der Abtrennung des anderen Elektrons mit mehr oder weniger großer kinetischer Energie (Ionisation). Die oben besprochene Resonanz besteht zwischen den durch einfache Pfeile verbundenen Zuständen.

Der Auger-Prozeß. Man sieht nun aber auch, daß es diskrete Zustände der Folgen $n_1 > 1$ gibt, die eine Energie haben, die in den kontinuierlichen Bereich der ersten Folge ($n_1 = 1$) fällt (Doppelpfeile in Abb. 9). Es besteht also *Resonanz zwischen einem diskreten und*

einem kontinuierlichen Zustand. Da infolge der Wechselwirkung die Resonanz zu einem Hin- und Herpendeln des Systems zwischen den beiden Zuständen führt, findet also, wenn durch Lichtabsorption, Elektronenstoß oder dergleichen der diskrete Zustand (z. B. beide Elektronen im zweiquantigen Zustand $n_1 = 2, n_2 = 2$) angeregt ist, ein allmählicher Übergang in den gleich hohen kontinuierlichen Zustand statt. Dies bedeutet aber Übergang des einen Elektrons z. B. in den einquantigen Zustand und Abtrennung des anderen mit entsprechender kinetischer Energie. Das ist aber ein *aperiodischer Vorgang*. Das Elektron fliegt weg und kehrt nicht zurück. Infolgedessen ist ein Zurückpendeln in den diskreten Zustand unmög-

¹ Entsprechend den symmetrischen und antisymmetrischen Koppelschwingungen, $\varphi_1(1)\varphi_n(2) + \varphi_1(2)\varphi_n(1)$ und $\varphi_1(1)\varphi_n(2) - \varphi_1(2)\varphi_n(1)$.

lich¹. Das Ergebnis dieses Vorgangs ist also dasselbe wie beim gewöhnlichen Photoeffekt, nämlich die Ionisation des Atoms. Dennoch unterscheidet sich dieser Vorgang ganz wesentlich von jenem. In einem Falle (Photoeffekt) wird durch Lichtabsorption direkt vom Grundzustand aus der kontinuierliche Term erreicht und das Elektron abgelöst. Ein Zurückfallen dieses selben Elektrons in den Grundzustand unter Emission von Strahlung (Fluoreszenz) findet nicht statt. Bei dem hier vorliegenden Vorgang dagegen wird das Atom zunächst durch Lichtabsorption in einen „diskreten“ Zustand (s.w. u.) gebracht und kann von diesem unter Emission von Licht in den Grundzustand oder einen anderen tieferen Zustand zurückkehren, kann aber auch strahlungslos in den kontinuierlichen Zustand übergehen, d. h. zerfallen. Beim Photoeffekt ist also die Fluoreszenzausbeute 0, bei dem strahlungslosen Übergang jedoch von 0 verschieden, wenn auch unter Umständen sehr klein. Durch diesen Unterschied ist auch zuerst dieser Effekt experimentell von AUGER (4) nachgewiesen worden und man bezeichnet ihn nach ihm als AUGER-Effekt oder AUGER-Prozeß². Der Nachweis erfolgte allerdings nicht bei dem oben zunächst behandelten einfachsten Fall des He, sondern bei Atomen sehr viel höherer Ordnungszahl (z. B. Argon). Bei diesen gibt es ja immer Elektronen, die eine geringere Ionisierungsarbeit haben als die Energie, die frei wird z. B. bei der Emission eines K_{α} -Quants. Unter Umständen wird daher dieses Quant gar nicht emittiert, sondern statt dessen ein weniger fest gebundenes Elektron mit entsprechender Geschwindigkeit abgelöst³. AUGER hat direkt das Verhältnis der Ausbeute der Lichtemission zur Ausbeute der Elektronenemission für einen bestimmten angeregten Zustand gemessen. Dieses ist offenbar direkt gleich dem Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten des Überganges mit Strahlung β und des strahlungslosen Übergangs γ von dem betreffenden Niveau aus.

Wie die Häufigkeit des Pendelns bei der HEISENBERGSchen Resonanzschwebung, hängt hier die Wahrscheinlichkeit des strahlungslosen Übergangs γ ab von der Stärke der gegenseitigen Störung der Elektronen, genauer gesagt, von demjenigen Element der Störungsmatrix w_{dk} , das zu dem Übergang von dem betreffenden diskreten zum kontinuierlichen Niveau gehört⁴.

¹ Die Amplitude der ψ Funktion des diskreten Terms nimmt exponentiell ab, die des kontinuierlichen entsprechend zu, wie die genaue Rechnung zeigt, die in diesem Fall etwas anders verläuft als bei der HEISENBERGSchen Resonanz, wo als Endergebnis einfach nur die Energiewerte geändert werden.

² Man kann diese AUGER-Prozesse auch auffassen als innere Stöße zweiter Art, wie sie ROSSELAND (108) schon 1923 vorausgesagt hat.

³ Man kann auch sagen, das Quant wird im selben Atom wieder absorbiert (innerer Photoeffekt).

⁴ Ohne Berücksichtigung dieser Störung, d. h. unter Annahme der angenäherten Wellengleichung $(H - E^0)\psi^0 = 0$ (H = angenäherte HAMILTON-

Nach FUES (29) und WENTZEL (124, 125) ist $\gamma = \frac{4\pi^2}{h} |w_{dk}|^2$. Durch Berechnung von w_{dk} erhält man theoretische Werte für das der Messung zugängliche Verhältnis $\frac{\beta}{\gamma}$, die für die schwereren Elemente¹ sehr gut mit den experimentellen Ergebnissen von AUGER übereinstimmen.

Praktisch wird das Eintreten des strahlungslosen Zerfalls nur dann zu beobachten sein, wenn γ nicht wesentlich kleiner als β ist. Anderenfalls ist das Atom schon in einen stabilen Zustand zurückgekehrt, bevor der strahlungslose Zerfall stattfinden würde. Umgekehrt wird keine Emission von Strahlung von dem betrachteten Niveau aus zu beobachten sein, wenn γ wesentlich größer als β ist. Es ist nämlich offenbar die Ausbeute der Lichtemission $= \frac{\beta}{\beta + \gamma}$ und die Ausbeute der Elektronenemission $= \frac{\gamma}{\beta + \gamma}$ (vgl. WENTZEL [125]). Die Fluoreszenz wird

also infolge des strahlungslosen Überganges mit dem Faktor $S = \frac{1}{1 + \frac{\gamma}{\beta}}$

geschwächt. Da nun die Übergangswahrscheinlichkeiten einfach die reziproken Werte der mittleren Lebensdauern sind, ergibt sich daraus

$S = \frac{1}{1 + \frac{\tau_s}{\tau_0}}$, wo τ_s die mittlere Lebensdauer für den Übergang mit

Strahlung, τ_0 die für den strahlungslosen Vorgang ist.

Analog wie beim He die gleich hohe Lage zweier verschiedener ungestörter Energiezustände zu einer Verschiebung derselben im wirklichen Atom führt, geschieht dies auch hier, nur daß, da der eine der beteiligten Zustände kontinuierlich ist, die Verschiebung nicht einen bestimmten Wert hat, sondern kontinuierlich viele. *Das betreffende Niveau ist diffus*, hat eine gewisse unter Umständen beträchtliche

sche Funktion) erhält man die Eigenwerte E_n^0 , die hier aus zwei getrennten Folgen, einer diskreten und einer kontinuierlichen bestehen, die sich überlagern. Die zugehörigen Eigenfunktionen seien ψ_n^0 . Die genaue Wellengleichung für das System läßt sich dann in der Form schreiben $(H - E + W)\psi = 0$, wo W die Störungsfunktion ist ($H + W =$ exakte HAMILTONSche Funktion). Diese Gleichung hat die Eigenwerte E_n und Eigenfunktionen ψ_n . Diese wahren Eigenfunktionen ψ_n lassen sich entwickeln nach den ungestörten Eigenfunktionen ψ_n^0 , $\psi_n = \sum_k S_{nk} \psi_k^0$. Die S_{nk} hängen von der Störungsfunktion ab und zwar genauer gesagt von den $w_{ik} = \int \psi_i^0 W \psi_k^0 dr$. Das sind die Elemente der sogenannten Störungsmatrix. Von der Größe derselben hängt die Wahrscheinlichkeit des strahlungslosen Überganges ab bzw. im wirklichen Atom oder Molekül die Tatsache, daß es sich zuerst besser durch die angenäherten *diskreten* Eigenfunktionen darstellen läßt, nach einer Zeit besser durch die angenäherten *kontinuierlichen* Eigenfunktionen.

¹ Für diese ist nämlich die gegenseitige Kopplung der inneren Elektronen, d. h. die Störungsfunktion in der Wellengleichung sehr klein gegenüber ihrer Energie. Daher liefert die erste Näherung schon ein brauchbares Resultat.

Breite und zwar ist diese um so größer, je größer das Element der Störungsmatrix w_{dk} ist, d. h. also auch je größer die Zerfallswahrscheinlichkeit γ ist, bzw. je kleiner die Lebensdauer des Zustandes ist. Zwischen der Breite b des Zustandes und der mittleren Lebensdauer τ besteht allgemein die Beziehung $b \cdot \tau = \frac{h}{2\pi}$. Darauf beruht die, wenn auch äußerst geringe natürliche Linienbreite normaler Spektrallinien. Wenn der obere Zustand wie beim AUGER-Effekt strahlungslos zerfallen kann, ist nach obigem $\frac{1}{\tau} = \beta + \gamma = \frac{1}{\tau_s} + \frac{1}{\tau_o}$. τ_s ist im allgemeinen von der Größenordnung 10^{-8} sec. oder größer und die zugehörige natürliche Linienbreite $< 10^{-3}$ AE. Die Rechnung zeigt aber, daß die strahlungslose Zerfallswahrscheinlichkeit unter Umständen wesentlich größer werden kann als die Wahrscheinlichkeit eines Überganges mit Strahlung vom gleichen Niveau aus. Dann wird τ_o und damit τ sehr klein und dementsprechend die Unschärfe (b) des betreffenden Zustandes groß. Sie kann so groß werden, daß die Linien, die einem Übergang zu diesem Zustand als Endzustand (Absorption oder Emission) entsprechen, eine ganz beträchtliche Breite haben. Emissionslinien, die von diesem Zustand als Anfangszustand ausgehen, treten überhaupt nicht oder stark geschwächt auf, da der Zerfall eingetreten ist, lange bevor die Ausstrahlung stattfinden könnte (s. o.). Es besteht also hier ein ganz wesentlicher Unterschied zwischen Absorption und Emission. Bei letzterer ist es notwendig, den zeitlichen Ablauf zu berücksichtigen, nicht nur die stationären Terme und Eigenfunktionen, bei ersterer nicht (vgl. auch LANZOS [76]).

Beobachtet ist das Diffuswerden bei den Röntgenspektren, bei denen der AUGER-Effekt direkt beobachtet ist, nicht, da hier β und γ von gleicher Größenordnung sind und nur dann wenn $\gamma \gg \beta$ eine merkliche Verbreiterung zu beobachten sein wird (s. auch w. u.). Dagegen ist diese Erscheinung anscheinend beobachtet bei gewissen gestrichenen Termen. Die von diesen ausgehenden Linien haben eine größere als die normale Breite. Die gestrichenen Terme entsprechen ja der Anregung mehrerer Elektronen (wie oben beim He), liegen also meist höher als das Ionisationskontinuum des am leichtesten gebundenen Elektrons².

¹ Je mehr Schwingungen die ψ Funktion ausführt, bzw. je mehr Umläufe das Elektron während der Lebensdauer vollführt, um so genauer wird die Energie des betreffenden Zustandes gegeben sein, d. h. sie wird von der Lebensdauer abhängen oder anders ausgedrückt, je kleiner die Lebensdauer, um so kleiner ist die Länge des emittierten Wellenzuges, d. h. um so größer die nach FOURIER notwendige Frequenzbreite, die diesem Wellenzug entspricht.

² Anmerkung bei der Korrektur: Vgl auch die inzwischen erschienene kurze Notiz von SHENSTONE (Physic. Rev. 37, 1701 [1931]), in der die gestrichenen Terme von Cu und Be behandelt werden und über einen Druckeffekt berichtet wird, der analog ist dem bei der Prädissoziation gefundenen (siehe weiter unten).

In Absorption, wo es besser zu beobachten sein sollte, ist bisher noch kein Fall bekannt. Bei den Molekülen dagegen wird es verhältnismäßig oft beobachtet und darauf beruht die Deutung der Prädissoziation, die wir weiter unten besprechen werden.

RICE (102—105) und LANZOS (76) (vgl. auch SCHRÖDINGER[109]) haben gezeigt, daß die hier zunächst besprochene vereinfachte quantenmechanische Theorie von WENTZEL und FUES das Wesen des Vorgangs nicht streng richtig beschreibt. Der strahlungslose Übergang vom diskreten in den kontinuierlichen Zustand unterscheidet sich in Wirklichkeit doch recht beträchtlich von den gewöhnlichen „Quantensprüngen“ zwischen verschiedenen Zuständen bei Emission oder Absorption von Strahlung. Die Überlagerung des diskreten durch ein kontinuierliches Termspektrum besteht ja nur in einer meist sehr groben Näherung. Aus der exakten Wellengleichung ergibt sie sich keineswegs. Vielmehr ergibt sich aus dieser das diffuse Termspektrum. Es zeigt sich, daß einer dieser diffusen Terme, der einem diskreten Term nach der früheren Darstellung entspricht, in seiner ganzen Breite auf einmal angeregt wird. Die zugehörigen exakten Eigenfunktionen schwingen mit etwas verschiedener Frequenz je nach der Energie, derart, daß sie sich anfänglich in dem Gebiet der diskreten *ungestörten* Eigenfunktion verstärken, in dem Gebiet der kontinuierlichen durch Interferenz auslöschen. Die Gesamteigenfunktion ist nach RICE bis auf einen Faktor dieselbe wie nach der vereinfachten Darstellung für den diskreten Term. Nach einer gewissen Zeit aber, wenn die Verschiedenheit der Frequenz zur Wirkung kommt, löschen sich die Eigenfunktionen im „diskreten“ Bereich aus, während sie sich im „kontinuierlichen Bereich“ verstärken, d. h. das Atom ist aus dem diskreten in den kontinuierlichen Zustand übergegangen, das Elektron fliegt weg und die so erhaltenen Eigenfunktionen stellen ein Wellenpaket für dasselbe dar. Nach dieser Darstellung ist der AUGER-Prozeß weniger ein Resonanzeffekt als ein *Interferenzeffekt* (LANZOS l. c. S. 214)¹.

RICE hat auf Grund dieser genaueren Theorie die *Linienform und Breite* ermittelt. Es ergibt sich, daß die Gesamtabsorption für die verbreiterte Linie dieselbe ist, wie sie es für die scharfe Linie ohne Über-

¹ Die Anregung des ganzen Bereiches der zu einem ursprünglich diskreten Zustand gehörigen Eigenwerte ergibt sich aus der exakten Wellengleichung, selbst bei Einstrahlung monochromatischen Lichtes, dadurch, daß infolge der Störung durch die Lichtwelle wie auch sonst alle ungestörten Eigenfunktionen zum Mitschwingen angeregt werden. Während aber sonst die Amplitude dieses Mitschwingens äußerst gering ist, außer für diejenige Eigenfrequenz, für die exakte Resonanz besteht, wird hier ein breiter Bereich in der Nähe derselben stark angeregt. Nach RICE (105) kann man sich das auch so vorstellen, daß wegen der Kürze der Lebensdauer nur ein ganz kurzer Wellenzug absorbiert wird, der dann natürlich nicht mehr streng monochromatisch ist, sondern eine entsprechende Breite hat.

lagerung des Kontinuums wäre. Außerdem hat er ohne Benutzung der obigen Beziehung zwischen Linienbreite und Lebensdauer die letztere ermittelt, ist aber zu denselben Ergebnissen wie WENTZEL, FUES u. a. gekommen.

Praktisch kann man jedenfalls auch weiterhin von einem Übergang von einem diskreten in einen kontinuierlichen Zustand sprechen und diese Vorstellung soll auch im folgenden immer benutzt werden, weil sie viel anschaulicher ist.

Überschreiten von Potentialschwellen. Wenn für einen Oszillator die Kurve der potentiellen Energie die Form der Abb. 10a hat, so tritt ein typisch quantenmechanisches Phänomen auf (HUND [65]), wenn die Energie des Oszillators (E in der Abb.) kleiner ist als die Höhe des Potentialberges aber größer als die beider Minima. Es besteht dann

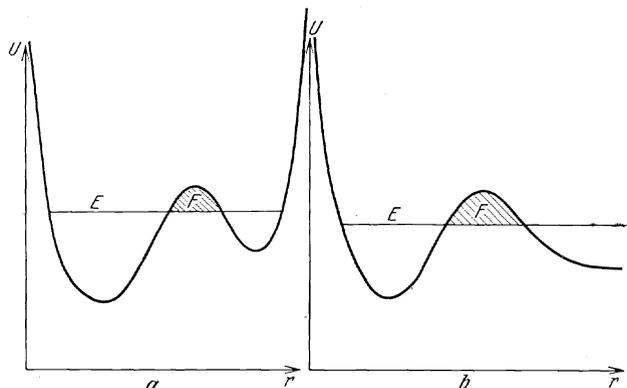


Abb. 10. Quantenmechanischer Durchgang durch Potentialschwellen.

nämlich nach der Quantenmechanik immer eine endliche Wahrscheinlichkeit dafür, daß der Massenpunkt, wenn er anfänglich um das linke Minimum schwingt, nach einer Zeit um das rechte Minimum schwingt und umgekehrt, was klassisch ja nur vorkommen kann, wenn die Gesamtenergie größer als der Potentialhügel ist.

Hat die Potentialschwellen die Form der Abb. 10b, so tritt derselbe Vorgang ein, nur daß jetzt der Durchgang durch die Potentialschwellen ein Fortfliegen des Massenpunktes ins Unendliche, d. h. einen *strahlungslosen Zerfall des Systems* bedeutet¹. Dieser Vorgang ist in vieler Hinsicht

¹ Dieser Vorgang steht in direkter Analogie zur Totalreflektion von Licht an einer dünnen Schicht. Ein Teil des Lichtes wird trotz Totalreflektion hindurchgelassen, wenn die Dicke der Schicht von derselben Größenordnung wie die Wellenlänge ist. Die Amplitude der Wellenfunktion nimmt in beiden Fällen beim Durchgang durch den Potentialhügel exponentiell ab, hat aber auf der anderen Seite immerhin noch einen endlichen Wert, der entsprechend der Unbegrenztheit auf dieser Seite eine auslaufende Welle ergibt.

analog dem AUGER-Effekt. Auch hier bedingt der Übergang von einem diskreten in einen kontinuierlichen Zustand eine Verbreiterung (Unschärfe) des diskreten Zustandes, die umgekehrt proportional der Lebensdauer ist $\left(\delta\tau = \frac{\hbar}{2\pi}\right)$. Die Lebensdauer ist um so kleiner, und damit die Unschärfe um so größer, je kleiner das von der Geraden, die das Energieniveau darstellt, abgeschnittene Flächenstück F des Potentialhügels ist und je größer die Frequenz der Schwingungen ist¹.

Dieser Durchgang durch Potentialsschwellen hat sich als ausschlaggebend für die Deutung des radioaktiven Zerfalls erwiesen, wie zuerst GAMOW (30) und GURNEY und CONDON (34) gezeigt haben². Er erklärt ferner die Ionisation des H -Atoms in einem starken elektrischen Feld (OPPENHEIMER [93], LANZOS [76] u. a.) und die Elektronenauslösung aus kalten Metallen (FOWLER u. NORDHEIM [25]) und manches andere³. Er wird sich auch für das Folgende als wichtig erweisen.

Die beiden hier beschriebenen Arten von *strahlungslosen Zerfallsprozessen*, AUGER-Prozesse und Durchgang durch Potentialwände, unterscheiden sich darin, daß es sich beim ersten um einen Vorgang handelt, der nur bei einem System mit mehreren gleichartigen Teilchen auftritt, während der zweite schon beim Einkörperproblem auftreten kann (z. B. H -Atom im elektrischen Feld) und daß der erste immer in einer Änderung der Elektronenkonfiguration des Systems besteht, der letztere nicht. Bei He z. B. geht das nicht wegfliegende Elektron bei dem strahlungslosen Vorgang in den Grundzustand über. Bei der Ionisation des H -Atoms durch ein starkes elektrisches Feld z. B., geschieht nichts dergleichen.

Die *mathematische Behandlung*⁴ ist allerdings, wie RICE und LANZOS (l. c.) gezeigt haben, *in beiden Fällen fast genau dieselbe* und dementsprechend auch das Ergebnis derselben, die Linienform, Linienbreite und Zerfallswahrscheinlichkeit. Auch der mathematische Ausdruck für das Wellenpaket, das das fortfliegende Teilchen darstellt, ist derselbe (RICE l. c.). In beiden Fällen handelt es sich ja in erster Näherung um die Überlagerung eines Kontinuums über ein diskretes Termspektrum, die sich gegenseitig beeinflussen (im einen Falle infolge der Wechselwirkung der Elektronen, im anderen infolge der geringen Dicke des Potentialhügels) und dadurch zu einer Verbreiterung der diskreten Niveaus und einem Zerfall des wirklichen Systems führen.

¹ Um so öfter stößt das schwingende Teilchen nämlich an die Wand, um so größer ist also bei gleicher Durchdringungswahrscheinlichkeit pro Stoß die Durchdringungswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit.

² Vgl. den Bericht von HOUTERMANS (58) in diesen Ergebnissen Bd. IX.

³ Vgl. den Bericht von WENTZEL (126) und die Arbeit von LANZOS (76) sowie den Bericht von NORDHEIM (Phys. Ztschr. 30 177 1929).

⁴ Auch hier darf man sich nicht auf die Betrachtung der stationären Eigenfunktionen beschränken, sondern muß die Zeitabhängigkeit berücksichtigen (vgl. auch HOUTERMANS l. c. [58], S. 140).

III. Die Prädissoziation und ihre theoretische Deutung.

1. Die Prädissoziation ein Auger-Effekt.

a) Allgemeines.

HENRIS *Deutung*. HENRI fand bei den meisten von ihm und seinen Mitarbeitern untersuchten Molekülen als Absorptionsspektrum, von langen Wellen her kommend, zuerst diskrete Banden mit Feinstruktur, dann diffuse Banden und schließlich daran anschließend ein kontinuierliches Spektrum (s. o.). Da das letztere offenbar der Dissoziation entspricht, nahm HENRI an, daß die diffusen Banden dem Übergang in einen angeregten Zustand entsprechen, bei dem die Bindung schon stark gelockert ist, das Molekül stark deformiert ist und bei dem keine Rotationsquantelung mehr vorhanden ist. In diesem Zustand sollte das Molekül stark schwingen und reaktionsfähiger, aber noch nicht dissoziiert sein. Es sollte sich um einen Zustand *vor* der Dissoziation, der *Prädissoziation* handeln (s. HENRI (45), HENRI u. TEVES [49] und HENRI u. WURMSER [51]). Diese Erklärung ist heute nicht mehr aufrecht zu erhalten. Die HENRISCHE Bezeichnung für diese Erscheinung ist jedoch geblieben.

Deutung als strahlungsloser Zerfall. BORN u. FRANCK (14) haben zuerst das Fehlen der Rotationsquantelung damit in Zusammenhang gebracht, daß das Molekül in dem angeregten Zustand eine sehr geringe Lebensdauer hat und dann strahlungslos zerfällt. Bei genügend kleiner Lebensdauer kann, wie aus dem Obigen hervorgeht, die Linienbreite größer werden als der Abstand aufeinander folgender Feinstrukturlinien, so daß die Banden völlig diffus erscheinen.

Die Ursache des Zerfalls, der die kurze Lebensdauer und damit die Diffusität bedingt, konnte von BORN u. FRANCK noch nicht angegeben werden. Sie ist zuerst von BONHOEFFER u. FARKAS (13) und unabhängig von ihnen, etwas später von KRONIG (73) klar erkannt worden, nämlich als *AUGER-Effekt* (s. o.)¹. Im Molekül ist ja sehr oft eine solche zum Eintreten dieses Effektes notwendige Überlagerung eines diskreten durch ein kontinuierliches Termspektrum vorhanden. Außer der in Atomen allein möglichen Überlagerung diskreter Elektronenterme durch ein kontinuierliches Spektrum, das der *Abtrennung eines Elektrons* (Ionisation) entspricht, besteht ja hier noch die Möglichkeit der Überlagerung durch diejenigen kontinuierlichen Spektren, die der *Dissoziation des Moleküls* in Atome oder Ionen entsprechen und die sich an den diskreten Teil der Schwingungsterme (soweit solche überhaupt vorhanden sind) *aller* Elektronenterme anschließen (vgl. Abb. 8). Die Möglichkeit, in einen solchen dissoziierten Zustand strahlungslos überzugehen,

¹ POLANYI u. WIGNER (96) hatten schon vorher auf die Möglichkeit von AUGER-Prozessen bei Molekülen hingewiesen, ohne jedoch den Zusammenhang mit den diffusen Prädissoziations-Spektren zu erkennen.

soll nach BONHOEFFER, FARKAS und KRONIG die Ursache für die Diffusität der Banden sein. In der Abb. 7 sind die Schwingungsniveaus des oberen Zustandes von $v = 3$ an durch das Kontinuum des unteren überlagert. Wie in Abb. 9 (He-Termschema) kann auch hier das System aus dem diskreten in den gleich hochliegenden kontinuierlichen Zustand übergehen, nur daß hier der kontinuierliche Zustand einer *Dissoziation* entspricht.

Dieser strahlungslose Übergang in den dissoziierten Zustand erfolgt also, *bevor* die Konvergenzstelle der Schwingungsquanten des oberen Zustandes (bzw. der Banden) erreicht ist, die ebenfalls einer Dissoziation, nur in Dissoziationsprodukte anderer Energie entspricht. Man kann diesen Vorgang also auch jetzt noch trotz der gegenüber HENRI geänderten Deutung mit einigem Recht als *Prädissoziation* bezeichnen. Analog wird man, wie es LANCZOS (76) zuerst getan hat, die strahlungslose Ionisation als *Präionisation* bezeichnen und beides, Präionisation und Prädissoziation, unter dem Oberbegriff AUGER-Prozeß zusammenfassen.

Präionisation. Die Präionisation kann zur Erklärung der bisher untersuchten Molekülspektren nicht herangezogen werden, weil die erste Ionisierungsarbeit der Moleküle jedenfalls in allen bisher untersuchten Fällen beträchtlich größer ist als die Energie, die zur Anregung der diffusen Banden notwendig ist. Es wäre denkbar, oder ist sogar wahrscheinlich, daß im äußersten Ultraviolett Banden gefunden werden, die infolge einer solchen Präionisation diffus sind.

Prädissoziation. Entsprechend den drei Energieformen des Moleküls, Elektronenenergie, Schwingung und Rotation sind theoretisch *drei mögliche Arten der Überlagerung von Molekültermen durch ein Dissoziationskontinuum*, d. h. drei mögliche Fälle von Prädissoziation voraussehen:¹

I. Überlagerung eines angeregten *Elektronenzustandes* bzw. dessen Schwingungs- und Rotationsniveaus durch das zu einem tieferen Elektronenzustand gehörige Dissoziationskontinuum und infolgedessen *strahlungsloser Übergang in diesen anderen dissoziierten Elektronenzustand*.

II. Überlagerung der höheren *Schwingungsniveaus* eines Elektronenzustandes eines *mehratomigen* Moleküls durch das Dissoziationskontinuum einer *bestimmten* Schwingung *desselben* Elektronenzustandes und strahlungslose Abtrennung des entsprechenden Atoms oder der entsprechenden Atomgruppe.

III. Überlagerung der höheren *Rotationsniveaus* eines bestimmten Schwingungszustandes eines zwei- oder mehratomigen Moleküls durch

¹ Diese Art der Einteilung und Zusammenfassung der Erscheinungen ist bisher noch nicht gemacht worden. Sie erscheint Verf. aber zweckmäßig.

das Dissoziationskontinuum, das zur selben Schwingung und zum selben Elektronenzustand gehört¹.

b) Fall I der Prädissoziation.

Übergang in einen anderen Elektronenzustand. Wie man aus Abb. 8 erkennt, tritt eine Überlagerung eines angeregten Elektronenzustandes durch das Dissoziationskontinuum eines tieferen Elektronenzustandes in den Molekülen sehr oft auf. Damit ist die *Möglichkeit* zur Prädissoziation, zum strahlungslosen Zerfall in den meisten Fällen gegeben.

Wie oben beim AUGER-Effekt schon auseinandergesetzt wurde, hängt es nun von der Übergangswahrscheinlichkeit bzw. der Häufigkeit dieser strahlungslosen Übergänge ab, ob sie sich durch Verbreiterung der Linien oder sonstwie (s. w. u.) bemerkbar machen.

Diffusität der Banden. KRONIG (73) hat in der Tat durch quantenmechanische Rechnungen gezeigt, daß unter gewissen Bedingungen (s. den folgenden Abschnitt dieses Kapitels) die Lebensdauer bis zum strahlungslosen Zerfall τ_0 so klein sein kann, daß die *Linienbreite größer wird als der Abstand aufeinanderfolgender Linien der Feinstruktur* und zwar ist das, wie auch aus korrespondenzmäßigen Überlegungen folgt, gerade dann der Fall, wenn die mittlere Lebensdauer kleiner wird als die Rotationsperiode des Moleküls. Dann sollten die Banden gerade ein solches *diffuses Aussehen* haben, wie sie es experimentell in einigen Fällen in der Tat zeigen und zwar sollte diese Diffusität der Banden an einer bestimmten Stelle in einer Folge von *Absorptionsbanden*² beginnen, nämlich der, die dem Beginn des überlagernden Kontinuums entspricht (s. jedoch w. u.). Die Schwingungsstruktur bleibt aber im allgemeinen, wie es ebenfalls die Experimente zeigen, noch erhalten, da die Schwingungsfrequenz 10—100mal größer ist, als die Rotationsfrequenz.

Auslöschung der Fluoreszenz. Wenn der *Anfangszustand* der Banden prädissoziieren kann, d. h. im allgemeinen in *Emission*³ (bei Anregung durch Licht z. B.) wird, wie oben beim AUGER-Effekt auseinander-

¹ HENRI unterscheidet zwei Grade der Prädissoziation: erst werden die Rotationslinien diffus, dann die ganzen Schwingungsbanden. Diese Einteilung hat mit der obigen natürlich gar nichts zu tun. Letztere ist eine Einteilung nach der Ursache, die HENRISCHE eine graduelle. Je nach der Größe der Übergangswahrscheinlichkeit sind in jedem obigen Fall alle Grade möglich.

² Dasselbe gilt für eine Folge von Emissionsbanden, die den Übergängen zu verschiedenen Schwingungsniveaus des unteren Zustandes (der nicht der Grundzustand ist) entsprechen, wenn dieser durch ein Kontinuum überlagert wird. Jedoch ist ein solcher Fall bisher noch nicht beobachtet worden.

³ Vom Grundzustand aus wird es meist keine Prädissoziationsmöglichkeit geben, d. h. in Absorption wird die hier zu besprechende Erscheinung meist nicht auftreten (vgl. jedoch HgH w. u.).

gesetzt, der strahlungslose Zerfall außer einer Vergrößerung der natürlichen Linienbreite auch eine Intensitätsschwächung der betreffenden Banden herbeiführen und zwar wird eine merkliche Schwächung gegenüber den normalen Banden schon dann zu beobachten sein (s. o.), wenn die Lebensdauer bis zum strahlungslosen Übergang gleich wird der bis zum Übergang mit Strahlung und erst recht natürlich, wenn sie kleiner ist als diese. Die Linienbreite braucht dann aber noch nicht merklich zugenommen zu haben. In der Regel ist nämlich die Dopplerbreite 10—100mal größer als die natürliche Linienbreite. Die Vergrößerung der natürlichen Linienbreite wird also erst merklich, wenn sie das 10—100fache der ursprünglichen beträgt bzw. wenn die Wahrscheinlichkeit des strahlungslosen Überganges das 10—100fache desjenigen mit Strahlung ist, wenn also in Emission die Intensität schon auf den 10.—100. Teil gesunken ist. Der Nachweis der Prädissoziation durch die Auslöschung der Fluoreszenz ist also wesentlich empfindlicher als der durch die Diffusität des Absorptionsspektrums (vgl. TURNER [117]). Wenn die Banden in Absorption so diffus sind, daß keine Rotationsfeinstruktur mehr zu erkennen ist, ist zu erwarten, daß die entsprechenden Banden in Emission ganz fehlen, denn die natürliche Linienbreite ist dann mindestens 100mal so groß wie die normale. Die Lebensdauer bis zum strahlungslosen Übergang muß also auch etwa 100mal kleiner sein als bis zu dem mit Strahlung. Letzterer findet also praktisch nicht statt.

BONHOEFFER u. FARKAS (13) haben zuerst derartiges bei NH_3 beobachtet und damit einen ersten *Beweis* dafür geliefert, daß es sich bei den *diffusen Absorptionsbanden* wirklich um einen *Zerfallsprozeß hoher Wahrscheinlichkeit* handelt. Es gelang ihnen nämlich auf keine Weise, die diffusen Absorptionsbanden des NH_3 in Emission zu erhalten. Dazu kommt als zweites, daß, wie ebenfalls BONHOEFFER u. FARKAS gezeigt haben, bis zu den niedrigsten Drucken (0,001 mm) noch eine photochemische Zersetzung des NH_3 (Bildung schwer kondensierbarer Gase) durch Einstrahlung von Licht der Wellenlänge der Absorptionsbanden zu beobachten ist. Das zeigt, daß es sich in Übereinstimmung mit der theoretischen Deutung als AUGER-Effekt um einen *spontanen* strahlungslosen Zerfall handeln muß, unabhängig von Stößen mit anderen Molekülen u. dgl.

Die bisher bekannten NH_3 -Absorptionsbanden sind alle diffus, so daß in Emission überhaupt keine NH_3 -Banden zu beobachten sind. Beim S_2 und anderen Molekülen sind die ersten Banden in Absorption scharf, die Diffusität beginnt erst bei höheren Schwingungsquanten. VAN IDDEKINGE (66) und später NAUDÉ u. CHRISTY (17) und HUBER (59) haben kürzlich gezeigt, daß dementsprechend in Emission wohl noch die Banden auftreten, die Übergängen von den noch nicht diffusen Niveaus entsprechen, aber nicht mehr die von den diffusen Niveaus ausgehenden.

Dieser Beweis scheint noch etwas direkter zu sein als der von BONHOEFFER u. FARKAS.

Bei NO_2 gibt es außer der in Abb. 2 gezeigten Prädissoziationsgrenze noch eine zweite langwelligere, bei der die Banden viel allmählicher diffus werden. Die einzelnen Linien verbreitern sich zunächst und erst bei viel kürzeren Wellenlängen sind die ganzen Banden diffus. Hier ist also nicht gleich die Wahrscheinlichkeit des strahlungslosen Überganges 100mal größer als die mit Strahlung. Regt man nun NO_2 durch Einstrahlung von Licht zur Fluoreszenz an, so findet man (NORRISH [89]) ein Aufhören der Fluoreszenz schon bei ganz wesentlich langwelligerem eingestrahltm Licht, als der Stelle entspricht, wo die Banden merklich diffus werden, in Übereinstimmung mit den obigen theoretischen Überlegungen.

In dem Gebiet, wo die Fluoreszenz noch nicht vollständig ausgelöscht wird, d. h. wo β noch nicht sehr verschieden von γ ist, kann man ebenso wie es AUGER bei der Präionisation getan hat (s. o.), das Verhältnis der beiden Übergangswahrscheinlichkeiten $\frac{\beta}{\gamma}$ direkt aus der Fluoreszenzausbeute $\frac{\beta}{\beta + \gamma}$ bestimmen.

Abbrechen der Banden als Prädissoziation. Trotzdem in den meisten Fällen nicht beides, das Diffuswerden der Banden in Absorption und die Auslöschung in Emission beobachtet wird, ist wohl kein Zweifel, daß alle dem NH_3 , S_2 und NO_2 ähnlichen Fälle von Auslöschung ebenso zu deuten sind. Während in den genannten Fällen Diffuswerden bzw. Auslöschung nur von einer Bande zur nächsten beobachtet wird, gibt es auch Fälle (s. I, 2), in denen die Banden an einer bestimmten Stelle der Feinstruktur abbrechen. Bisher ist aber nur ein Fall, nämlich die ${}^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$ -Banden des AlH , bekannt, in dem gleichzeitig auch die Linienverbreiterung der in Emission nicht auftretenden Feinstrukturlinien (BENGTSSON u. RYDBERG [9]) in Absorption¹ beobachtet ist (L. FARKAS [23]). Wegen der Wichtigkeit dieses Falles geben wir in Abb. 11 die Registrierphotogramme der AlH -Banden in Emission und Absorption². Offenbar handelt es sich auch hier um Prädissoziation. In bester Übereinstimmung mit dem oben über Linienverbreiterung und Stärke der Auslöschung Gesagten ist, daß die Linien in Absorption erst bei $J = 14$ merklich verbreitert werden, während sie in Emission schon bei $J = 8$ abbrechen, wie man aus der Abb. erkennt³. Man wird auch diejenigen Fälle als

¹ Die meisten der Moleküle, bei denen es beobachtet ist, sind chemisch nicht stabil, die Banden lassen sich daher in Absorption nicht beobachten.

² Ich bin Herrn Dr. L. FARKAS für die Überlassung seiner Photogramme und die Kenntnis seines Manuskriptes schon vor der Veröffentlichung zu großem Dank verpflichtet.

³ Aus äußeren Gründen war es leider nicht möglich Mikrophotogramme derselben Bande in Emission und Absorption zu reproduzieren. Da die reproduzierten Banden aber denselben oberen Zustand haben ($v = 1$) dürfte das Wesentliche aus den Photogrammen hervorgehen.

Prädissoziation zu deuten haben, bei denen nur das Abbrechen in Emission beobachtet ist. Dabei kann es sich sowohl um Fall I wie um Fall III handeln.

Diese Erkenntnis ist allerdings neueren Datums. Über dieses Abbrechen sind früher die verschiedensten Theorien aufgestellt worden. HULTHÉN (61, 62), MULLIKEN (86), LUDLOFF (78) u. a. haben es durch ein mechanisches Labilwerden des Moleküls bei Steigerung der Rotation über einen kritischen Betrag hinaus zu erklären versucht, die beiden

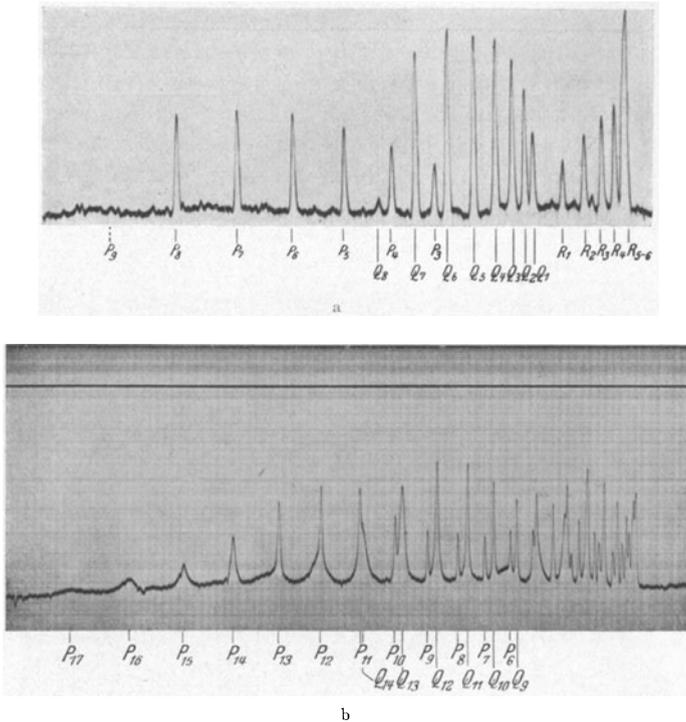


Abb. 11. a Mikrophotogramm der AIH -Bande λ_{4354} ($1 \rightarrow 1$) in Emission nach BENGTSOON und RYDBERG (9); b Mikrophotogramm der AIH -Bande λ_{4067} ($1 \rightarrow 0$) in Absorption nach FARKAS (23).

ersten jedoch ohne nähere Begründung. Die von LUDLOFF gegebene Begründung kann nach OLDENBERG (92) nicht richtig sein. OLDENBERG hat dagegen eine strenge Begründung für ein mechanisches Instabilwerden bei großer Rotation und kleiner Dissoziationsarbeit gegeben, die im Falle des HgH (s. w. u.) zur Übereinstimmung mit den Experimenten führte.

FRANCK u. SPONER (28), sowie unabhängig BONHOEFFER u. FARKAS haben zuerst *das Abbrechen mit der Prädissoziation in Zusammenhang gebracht*. Allerdings nahmen sie an, daß die Dissoziationswärme des betreffenden Zustandes sehr klein sei und dachten dementsprechend

an einen Übergang in den zum selben Elektronenzustand gehörigen dissoziierten Zustand, d. h. Fall III nach unserem Schema (s. w. u.). Diese wie die OLDENBERGSche Erklärung kann aber in einer Reihe von Fällen nicht richtig sein, z. B. in dem des CaH (s. S. 209). GRUNDSTRÖM u. HULTHÉN (33) fanden nämlich, daß bei hohem H_2 -Druck im Lichtbogen statt der einen CaH -Bande von MULLIKEN ein ganzes Bandensystem auftritt, aus dessen Analyse hervorgeht, daß die Dissoziationsarbeit des Zustandes, in dem bei niedrigem Druck das Abbrechen der Rotationsquanten beobachtet wird, sehr beträchtlich ist, viel größer als die Rotationsenergie, bei der das Abbrechen stattfindet. Es kann sich also hier weder um ein mechanisches Instabilwerden (OLDENBERG), noch um Fall III der Prädissoziation handeln, sondern es muß sich um den hier betrachteten Fall I handeln, d. h. um einen *strahlungslosen Übergang in einen anderen instabilen Elektronenzustand*. Ein weiterer Fall, in dem Dissoziation oder Prädissoziation durch Rotation ausgeschlossen ist, ist das von HERZBERG (56) untersuchte Emissionsbandenspektrum des P_2 -Moleküls, wo ebenfalls das scharfe Abbrechen bei einer bestimmten Linie der Rotationsstruktur beobachtet wird. Die Schwingungsquanten haben an der Stelle des Abbrechens noch eine beträchtliche Größe und nehmen, wie die vorhergehenden Banden zeigen, nur langsam ab, so daß sicher die Dissoziationsarbeit im oberen Zustand an der Abbruchstelle bei weitem noch nicht erreicht ist. STENVINKEL (112) hatte schon vorher ebenfalls das Abbrechen in den bis dahin bekannten Fällen als Prädissoziation nach unserem Fall I gedeutet. Allerdings ist er dabei wohl zu weit gegangen, denn sicher kommt für einige Fälle auch Fall III in Frage, eventuell auch bei dem von ihm hauptsächlich diskutierten AlH (s. w. u.).

c) *Fall II und III der Prädissoziation.*

Prädissoziation durch Schwingung (Fall II). Der II. Fall, Prädissoziation durch Schwingung kann man ihn vielleicht kurz nennen, ist wie erwähnt, *nur bei mehratomigen Molekülen* zu erwarten. Entweder sind a) mehrere Schwingungen gleichzeitig angeregt, so daß die *gesamte Schwingungsenergie größer ist als die Dissoziationswärme für eine bestimmte Schwingung* oder b) die Dissoziationswärme einer bestimmten Schwingung ist größer als die einer anderen, was ja meist möglich ist, und es ist *ein Schwingungsniveau der ersten* angeregt, das *höher liegt als die Dissoziationsgrenze der zweiten*. In beiden Fällen wird eine Abtrennung des betreffenden Atoms bzw. der betreffenden Atomgruppe strahlungslos erfolgen können.

Die zuerst genannte Möglichkeit (a) eines strahlungslosen Zerfalls ist nach POLANYI u. WIGNER (96) und RICE (101)¹ verantwortlich zu

¹ Die letztere Arbeit ist die einzig mir bekannt gewordene Stelle, wo diese Art des strahlungslosen Zerfalls mit der Prädissoziation in Zusammenhang gebracht wird.

machen für eine Reihe von monomolekularen Reaktionen. Wenn das betreffende Molekül nämlich eine genügende Anzahl von Schwingungsfreiheitsgraden hat, kann es schon bei mäßiger Temperatur allein infolge thermischer Anregung (Aktivierung) einen Betrag an Schwingungsenergie (Summe der verschiedenen angeregten Schwingungsquanten) erhalten, der größer ist als die Dissoziationswärme für eine bestimmte Schwingung. Das Molekül kann dann strahlungslos in diesen dissoziierten Zustand übergehen¹, ohne daß dazu äußere Stöße oder dergleichen notwendig sind, d. h. es zerfällt *monomolekular*² (vgl. Abschnitt 3 dieses Kapitels). *Bei einfachen mehratomigen Molekülen* mit wenigen Schwingungsfreiheitsgraden besteht diese Möglichkeit jedoch *erst bei sehr hohen Temperaturen*.

Spektroskopisch ist diese Prädissoziation durch Schwingung bisher noch in keinem Fall sicher beobachtet worden. Bei den einfacheren mehratomigen Molekülen, bei denen vorläufig allein eine Analyse möglich erscheint, kommt die Möglichkeit (a) kaum in Betracht. Andererseits sind aber vom Grundzustand bisher noch in keinem Fall hoch genug liegende Schwingungsniveaus beobachtet worden. In angeregten Zuständen sollte dieser Fall leichter zu beobachten sein, 1. weil hier doch leichter längere Folgen von Schwingungsniveaus zu beobachten sind und 2. weil in einem angeregten Zustand leicht die eine oder andere Bindung so stark gelockert sein kann, daß verhältnismäßig niedrige Schwingungsquanten einer anderen Schwingung schon höher liegen als die der ersteren entsprechende Dissoziationsenergie³. Natürlich ist es dann schwer,

¹ POLANYI u. WIGNER haben in ihrer wichtigen Arbeit diesen Vorgang rein klassisch behandelt als Interferenz der einzelnen Schwingungen eines Moleküls. Das Ergebnis war, daß die Wahrscheinlichkeit, daß die gesamte Schwingungsenergie in einer einzelnen Schwingung konzentriert ist und so einen Zerfall oder eine Umlagerung des Moleküls herbeiführt, gerade von der richtigen Größenordnung ist, um die Geschwindigkeit monomolekularer Reaktionen zu erklären (s. w. u.).

² Dieser Zerfallsvorgang läßt sich in erster Näherung auch so behandeln, daß man ein System mit einer resultierenden Potentialkurve wie Abb. 10 b betrachtet. Werden, z. B. thermisch, Zustände oberhalb des Maximums angeregt, so zerfällt das System schon rein klassisch (das entspricht den Rechnungen von POLANYI und WIGNER). Quantenmechanisch kann das System aber schon für Energien unterhalb des Maximums zerfallen (siehe oben, vgl. auch BOURGIN [15]). Die Größe des abgeschnittenen Flächenstücks bedingt die Wahrscheinlichkeit des Zerfalls und damit die Reaktionsgeschwindigkeit der monomolekularen Reaktion. Diese Behandlungsweise des Problems ist praktisch identisch mit der GAMOW-GURNEY-CONDONSchen des radioaktiven Zerfalls, der ja auch eine monomolekulare Reaktion ist. Die obige Darstellung vermittelt jedoch eine genauere Vorstellung von dem Zerfallsprozeß.

³ Daß man durch Lichtabsorption einen angeregten Zustand erreicht, in dem eine Reihe von verschiedenen Schwingungen angeregt sind, scheint jedenfalls in einfachen Fällen nicht vorzukommen.

diese Art der Prädissoziation von Fall I zu trennen. Es ist wahrscheinlich, daß ein oder der andere schon beobachtete Fall so zu erklären ist.

Prädissoziation durch Rotation (Fall III). Da die Rotationsenergie im allgemeinen klein ist gegen die Schwingungsenergie, wird praktisch der Fall, daß beobachtbare Rotationsniveaus höher liegen als das Dissoziationskontinuum *desselben* Elektronenzustandes, höchstens dann eintreten, wenn die *Dissoziationsarbeit* dieses Zustandes von dem betreffenden Schwingungsniveau aus *sehr klein* ist. Wie oben schon bemerkt, ist früher versucht worden, alle bekannten Fälle des Abbrechens von Banden durch eine solche Dissoziation oder Prädissoziation durch Rotation¹ zu deuten und umgekehrt, aus dem Abbrechen auf eine kleine Dissoziationswärme des betreffenden Zustandes zu schließen. Wie gezeigt, ist das *nicht allgemein möglich*. In einigen Fällen besteht jedoch sicher diese Möglichkeit. Beim *HgH* z. B. ist die Dissoziationswärme des Grundzustandes sehr klein und zwar ist sie sehr genau aus den Schwingungsquanten ermittelt worden zu 0,37 Volt. Die Banden, die den Übergängen von höheren Elektronenzuständen zu diesem Grundzustand entsprechen, brechen alle bei einem bestimmten (für die verschiedenen Schwingungszustände des unteren Zustandes verschiedenen) *J*-Wert des unteren (nicht oberen) Zustandes ab. Die Rotationsniveaus, bei denen dies Abbrechen eintritt, liegen alle merklich höher als die Dissoziationsarbeit des Zustandes. Es liegt deshalb nahe, anzunehmen, und dürfte wohl heute nicht mehr zweifelhaft sein, daß das Abbrechen auf einem *strahlungslosen Übergang in den kontinuierlichen Bereich desselben Elektronenzustandes* beruht². Eine Prädissoziation nach Fall I kommt hier sicher nicht in Frage, da in der Nähe des Grundzustandes

¹ In der Literatur wird dieser Vorgang bisher meist als Dissoziation durch Rotation bezeichnet, weil man ihn nach OLDENBERG als rein klassisch-mechanisches Instabilwerden bei zu hoher Rotation auffassen kann. Es scheint uns, daß man trotzdem diesen Vorgang als einen speziellen Fall von Prädissoziation betrachten kann, der sich eben schon klassisch ergibt. Im übrigen besteht quantenmechanisch im Gegensatz zu den klassischen Betrachtungen die *Möglichkeit* zur Prädissoziation schon, sobald die Dissoziationsgrenze erreicht ist, wenn auch die Übergangswahrscheinlichkeit dann noch verschwindend klein ist. Das führt, wie weiter unten (S. 250) gezeigt wird, zu einer Verfeinerung der Theorie dieses Zerfalls.

² Beim *HgH* ist es der untere Zustand der Emissionsbanden, der zerfällt. Das Abbrechen ist also nicht dadurch zu erklären, daß der obere Zustand zerfallen ist, bevor er zur Ausstrahlung kommt, sondern dadurch, daß vor der Anregung der Banden im Grundzustand gar keine Moleküle oberhalb eines kritischen *J*-wertes vorhanden sind, und daher wegen der Auswahlregel $\Delta J = 0, \pm 1$ auch im oberen Zustand nicht angeregt werden können. Das Abbrechen ist also nicht etwa nur scheinbar, d. h. nicht nur eine Folge starker Linienverbreiterung.

kein anderer Elektronenzustand liegen kann¹, der eine solche Prädissoziation bewirken könnte.

Warum das Abbrechen und damit der strahlungslose Zerfall in diesem Fall nicht schon dann eintritt, wenn die Dissoziationsgrenze erreicht ist, wird sich im nächsten Abschnitt bei Betrachtung der Übergangswahrscheinlichkeiten ergeben. Ebenso wird dort eine Erklärung für die Tatsache gegeben werden, daß die letzten Linien verbreitert sind.

2. Übergangswahrscheinlichkeiten, Auswahlregeln usw. bei der Prädissoziation.

Wie oben betont, besteht bei Molekülen sehr oft, man kann sagen für fast jeden Elektronenzustand, die *Möglichkeit* zu einer Prädissoziation. Wenn trotzdem, jedenfalls bei den zweiatomigen Molekülen, eine Prädissoziation so selten beobachtet wird, so liegt das offenbar daran, daß die Übergangswahrscheinlichkeit in den dissoziierten Zustand (die Zerfallswahrscheinlichkeit) so klein ist, daß bevor der Zerfall stattgefunden haben würde, schon längst das Molekül in den Normalzustand zurückgekehrt ist ($\gamma \ll \beta$). Damit die Übergangswahrscheinlichkeit γ so groß wird, daß ein Diffuswerden oder Abbrechen von Banden beobachtbar wird, müssen noch *weitere Bedingungen* erfüllt sein, die zu der reinen Energiebedingung (kontinuierliches Termspektrum gleicher Energie wie diskretes) hinzukommen, ebenso wie die Kombinationsmöglichkeiten der Terme unter Emission von Strahlung durch gewisse Auswahlregeln eingeschränkt sind. KRONIG (73, 74) hat zuerst solche *Auswahlregeln* für zweiatomige Moleküle quantenmechanisch abgeleitet (s. w. u.). Sie beziehen sich auf die Art der Elektronen- und Rotationsterme, zwischen denen der strahlungslose Übergang erfolgen kann. FRANCK u. SPONER (28) haben gezeigt, daß diese Auswahlregeln genau wie beim Übergang mit Strahlung noch nicht ausreichen, daß außerdem noch das FRANCK-CONDONSche Prinzip erfüllt sein muß, d. h. daß im Moment des Überganges sich Kernabstand und Relativgeschwindigkeit der Kerne nicht wesentlich ändern können. (Das gilt auch für mehratomige Moleküle.) Auch dieses FRANCK-CONDONSche Prinzip läßt sich ja wellenmechanisch rechtfertigen (CONDON [18]). HERZBERG (52) hat diese Überlegungen von FRANCK u. SPONER noch etwas erweitert. Schließlich hat OLDENBERG (92) für Fall III noch besondere Überlegungen angestellt.

¹ Aus einem normalen $H(^2S)$ und $Hg(^1S)$ -Atom entsteht theoretisch nur ein einziger $^2\Sigma$ -Term. Da alle anderen Terme von H und Hg ziemlich hoch liegen ($> 4,5$ Volt), kann sich also in der Nähe des Grundzustandes von HgH kein weiterer Molekülterm befinden.

a) Auswahlregeln und Übergangswahrscheinlichkeiten nach KRONIG.

Die KRONIG'schen Auswahlregeln. Das Molekül befinde sich in einem durch die Quantenzahlen S_d, A_d, v_d, J_d charakterisierten Zustand der „diskreten“ Folge (angedeutet durch den Index d). Um die Zahl γ der pro Zeiteinheit und pro Molekül stattfindenden Zerfallsprozesse in den durch die Quantenzahlen S_k, A_k, E_k, J_k charakterisierten „kontinuierlichen“ Zustand (angedeutet durch den Index k) zu berechnen¹, hat man genau wie oben beim AUGER-Effekt das entsprechende Element der Störungsmatrix

$$w_{dk} = w(S_d, A_d, v_d, J_d; S_k, A_k, E_k, J_k)$$

zu berechnen². Das ist ein Integral, das die ungestörten Eigenfunktionen der beiden Zustände $\psi_d(S_d, A_d, v_d, J_d)$ und $\psi_k(S_k, A_k, E_k, J_k)$ enthält und außerdem die Störungsfunktion W , die die Kopplungen der Bewegungen im Molekül bzw. die bei der Bestimmung der „diskreten“ und „kontinuierlichen“ Niveaus eingeführte Vernachlässigung darstellt. Es ist

$$w_{dk} = \int \psi_d W \psi_k d\tau \quad (d\tau = \text{Volumenelement des Phasenraumes}).$$

Es ergibt sich dann, ebenso wie oben beim AUGER-Effekt

$$\gamma = \frac{1}{\tau_0} = \frac{4\pi^2}{h} |w_{dk}|^2.$$

Der Unterschied ist nur, daß in w_{dk} jetzt die ungestörten Moleküleigenfunktionen einzusetzen sind. Wenn man dann berechnet, bei welchen Eigenschaften dieser Eigenfunktionen ψ_d und ψ_k bzw. für welche Werte der verschiedenen Quantenzahlen w_{dk} nicht verschwindet, erhält man direkt die Auswahlregeln³. Nach KRONIG (73, 74) sind dies in erster Näherung die folgenden:

1. Der Gesamtdrehimpuls J muß bei dem strahlungslosen Übergang unverändert bleiben ($\Delta J = J_k - J_d = 0$). Das ist auch ohne Rechnung klar, da ja sonst kein Drehimpuls (z. B. durch Strahlung) auftritt. Diese Regel gilt daher streng.

2. Wie bei Übergängen mit Strahlung müssen beide Zustände gleiche Multiplizität haben ($\Delta S = S_k - S_d = 0$). Diese Regel gilt natürlich nur so streng wie bei Übergängen mit Strahlung, also nicht mehr bei großer Multiplettaufspaltung.

3. Die Λ -Werte der beiden Zustände dürfen sich nur um 0 oder ± 1 unterscheiden. Bei großer Multiplettaufspaltung, wenn Λ keinen Sinn mehr hat, dürfte diese Auswahlregel übergehen in $\Delta\Omega = 0$ oder ± 1 .

4. Beide Terme müssen positiv oder beide negativ sein, anders als bei Übergängen mit Strahlung (s. II, 1).

¹ E_k ist die Energiedifferenz gegenüber der Grenze des kontinuierlichen Zustandes und entspricht der Schwingungsquantenzahl beim diskreten Zustand.

² Vgl. Anmerkung 4 auf S. 217 und das auf S. 217 u. 218 Gesagte.

³ Wegen der Einzelheiten der Rechnungen muß auf die Arbeit von KRONIG verwiesen werden.

5. Bei gleichen Kernen müssen beide Terme entweder symmetrisch in den Kernen oder beide antisymmetrisch in den Kernen sein.

Die Auswahlregeln 2, 3 und 5 stimmen mit denen für Übergänge mit Strahlung überein. Zu den Auswahlregeln 1, 4 und 5 ist erläuternd zu bemerken, daß natürlich auch im kontinuierlichen Bereich eines Elektronenterms die Atome mehr oder weniger stark umeinander rotieren können, d. h. also z. B. rotierend auseinander fahren können. Umgekehrt werden sie bei nicht zentralem Stoß immer einen Drehimpuls haben. Dieser Drehimpuls bleibt natürlich bei der Annäherung oder Entfernung der Atome konstant und ist, da es sich bei der Rotation wie immer um eine periodische Bewegung handelt, gequantelt (J ganz- oder halbzahlig). Natürlich liegen bei großem Kernabstand die zu einer bestimmten Translationsenergie des kontinuierlichen Spektrums gehörigen Rotationsterme sehr dicht (da ja das Trägheitsmoment sehr groß ist), so daß praktisch schon an der Dissoziationsgrenze jeder beliebige Wert des Drehimpulses im dissoziierten Zustand (sehr großer Kernabstand) möglich ist. Danach ist also, wenn die Energiebedingung erfüllt ist, die Auswahlregel 1 immer erfüllbar. In Emission sollte also, wenn auch die übrigen Auswahlregeln erfüllt sind, die Banden genau an der Stelle der Feinstruktur abrechnen, die der Dissoziationsgrenze des störenden Terms entspricht¹, auch bei großem J -Wert. Eine Einschränkung dieser Behauptung werden wir weiter unten zu besprechen haben.

Nicht nur die diskreten Rotationszustände, sondern auch die Symmetrieeigenschaften bleiben für den kontinuierlichen Bereich der Elektronenterme unverändert bestehen. (Dasselbe gilt natürlich auch für diejenigen Terme, die überhaupt keinen diskreten Bereich haben.) Die dann sehr dicht liegenden Rotationsterme sind bei Σ -Termen abwechselnd positiv und negativ und zwar sind wie bei den diskreten Termen für Σ^+ die mit geradem J positiv, die mit ungeradem J negativ und umgekehrt für Σ^- . Π , Δ usw. Terme sind entartet, haben für jeden J -Wert einen positiven und einen negativen Term usw. (s. II, 1).

Spezialfälle der KRONIGSchen Auswahlregeln. Hat man bei ungleichen Kernen einen stabilen Σ^+ -Term, über den sich ein instabiler, kontinuierlicher Σ^- -Term lagert, so kann, auch wenn alle anderen Auswahlregeln erfüllt sind, Prädissoziation auf Grund von 4 doch nicht stattfinden, da

¹ Die Frequenz der Abbruchstelle selbst ist nicht direkt gleich dem Termwert dieser Dissoziationsgrenze, selbst wenn der untere Zustand der schwingungslose Grundzustand ist, denn die letzte Feinstrukturlinie entspricht ja nicht dem Übergang zum rotationslosen Zustand, sondern zu einem solchen mit demselben oder um ± 1 geänderten J -Wert. Um die Höhe der Dissoziationsgrenze über dem Schwingungs- und rotationslosen Grundzustand (bzw. unteren Zustand) zu erhalten, hat man (vgl. das Termeschema der Abb. 7) zu der beobachteten Abbruchstelle noch $F''(J_{\text{krit.}})$ bzw. $F''(J_{\text{krit.}} \pm 1)$ und eventuell noch $G''(v'')$ zu addieren ($J_{\text{krit.}} = J$ -Wert der letzten Linie).

für die Rotationsterme mit gleichem J (was nach 1 notwendig ist) die Symmetrie immer entgegengesetzt ist.

Wird ein Π -Term durch das Kontinuum eines Σ -Terms überlagert, so kann bei jedem J -Wert immer nur die eine Komponente des Π -Terms zerfallen, denn nur für die eine Komponente ist sowohl Auswahlregel 1 wie 4 erfüllt (s. w. u.).

Noch stärker werden die Einschränkungen der Kombinationsmöglichkeiten, wenn das betreffende Molekül gleiche Kerne hat, da dann die Symmetrie in den Kernen (Auswahlregel 5) zu berücksichtigen ist. So können z. B. Σ_g^+ nur in Σ_g^+ -Terme prädissoziieren, nicht in Σ_u^+ , Σ_g^- und Σ_u^- . In Tabelle 1 sind die Prädissoziationsmöglichkeiten (\longleftrightarrow) und Prädissoziationsverbote ($\leftarrow\rightarrow$) zusammengestellt. Es sind statt der Termsymbole $\Sigma, \Pi, \Delta \dots$ direkt die A -Werte mit den entsprechenden Indizes geschrieben. Die Tabelle gilt dann auch im HUNDSchen Fall c (große Multiplettaufspaltung, vgl. HUND [64]), nur daß dann die Zahlen nicht den A - sondern den Ω -Wert angeben.

Tabelle 1. Prädissoziationsmöglichkeiten (\longleftrightarrow) und Prädissoziationsverbote ($\leftarrow\rightarrow$).

Ungleiche Kerne	Gleiche Kerne	
$0^+ \longleftrightarrow 0^+$	$0_g^+ \longleftrightarrow 0_g^+$	$0_u^+ \longleftrightarrow 0_u^+$
$0^- \longleftrightarrow 0^-$	$0_g^- \longleftrightarrow 0_g^-$	$0_u^- \longleftrightarrow 0_u^-$
$0^+ \leftarrow\rightarrow 0^-$	$0_g^+ \leftarrow\rightarrow 0_u^+$	$0_g^- \leftarrow\rightarrow 0_u^-$
$0^+ \longleftrightarrow 1^{\uparrow}$	$0_g^+ \longleftrightarrow 1_g^{\uparrow}$	$0_u^+ \leftarrow\rightarrow 1_g^{\uparrow}$
$0^- \longleftrightarrow 1^{\uparrow}$	$0_g^- \longleftrightarrow 1_g^{\uparrow}$	$0_u^+ \longleftrightarrow 1_u^{\uparrow}$
$1 \longleftrightarrow 1$	$A_g \longleftrightarrow A_g \quad (A \geq 1)$	$A_u \longleftrightarrow A_u \quad (A \geq 1)$
$1 \longleftrightarrow 2$	$A_g \leftarrow\rightarrow A_u \quad (A \geq 1)$	
$0^+, 0^- \leftarrow\rightarrow 2$	$A_g \longleftrightarrow (A+1)_g \quad (A \geq 1)$	$A_u \longleftrightarrow (A+1)_u \quad (A \geq 1)$
$A \longleftrightarrow A \quad (A \geq 1)$	$A_g \leftarrow\rightarrow (A+1)_u \quad (A \geq 1)$	$A_u \longleftrightarrow (A+1)_g \quad (A \geq 1)$
$A \leftarrow\rightarrow A+1 \quad (A \geq 1)$		
$A \leftarrow\rightarrow A+m \quad (m \geq 2)$		

¹ Beim strahlungslosen Übergang von 1 nach 0 kann immer nur die eine Komponente des Π -Terms (bzw. des Terms mit $\Omega = 1$) zerfallen (s. o.).

Wenn man die Tabelle 1 mit der entsprechenden für Übergänge mit Strahlung bei WIGNER und WITMER (128) vergleicht¹ findet man die folgende wichtige, bisher aber noch nicht ausgesprochene Regel:

¹ Man beachte jedoch die geänderte Bezeichnungsweise. In diesem Bericht ist immer die neue von MULLIKEN (87) vorgeschlagene benutzt.

Bei Molekülen mit gleichen Kernen können Terme, die unter Emission oder Absorption von Strahlung miteinander kombinieren können, nicht in einander prädissoziieren und umgekehrt.

Diese Regel gilt auch, wenn die Multiplettaufspaltung groß ist, d. h. für HUNDS Fall c. Mit ihrer Hilfe läßt sich in vielen Fällen, ohne daß man die einzelnen KRONIGSchen Auswahlregeln zu untersuchen braucht, das Fehlen von Prädissoziation erklären. Man findet ja sehr oft scharfe Banden, deren unterer Zustand eine kleinere Dissoziationsarbeit hat als die Anregungsenergie des oberen Zustandes¹.

Anwendung auf MgH . Ein sehr auffälliges und lehrreiches Beispiel für die Richtigkeit der KRONIGSchen Auswahlregeln ist eine von PEARSE (95) untersuchte MgH -Bande bei λ 2430 (vgl. KRONIG [74]). Diese Bande besteht aus drei Zweigen, einem P-, einem R- und einem Q-Zweig. Sie ist ein ${}^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$ -Übergang. Das Auffällige ist nun, daß P- und R-Zweig bei $J = 11$ plötzlich abbrechen, während der Q-Zweig ganz

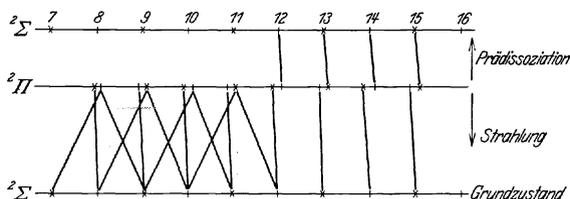


Abb. 12. Prädissoziation des MgH . (Die Zahlen in der obersten Reihe sind die K-Werte d. h. der Gesamtdrehimpuls (J) abgesehen vom Spin).

normal bis zu hohen J -Werten läuft. Das wird aber sofort auf Grund des oben Gesagten verständlich, wenn man mit KRONIG annimmt, daß es sich um eine Prädissoziation des oberen ${}^2\Pi$ -Zustandes (die Dublett-aufspaltung ist zu vernachlässigen) in einen instabilen ${}^2\Sigma$ -Zustand handelt, dessen Grenze an der Stelle $J = 11$ des ${}^2\Pi$ -Terms liegt. Wie oben schon betont, kann dann immer abwechselnd nur die positive oder die negative Komponente des Π -Terms zerfallen (wegen Auswahlregel 4). Das ist aber gerade immer der obere Term von P- und R-Zweig, während der davon verschiedene obere Term des Q-Zweiges nicht zerfällt, der Q-Zweig also ganz normal verläuft. Dies wird durch Abb. 12 verdeutlicht, in der positive Terme durch \times , negative durch $|$ bezeichnet sind. Bemerkenswert ist noch, daß auch noch die 1,1 -Bande von PEARSE beobachtet wurde. Sie hat in Übereinstimmung mit dem Obigen nur einen Q-Zweig.

¹ Umgekehrt ist also bei gleichen Kernen niemals das Diffuswerden in einer Bandenserie verursacht durch das Kontinuum, das sich an die Schwingungsniveaus des unteren Zustandes derselben schließt, sondern immer durch einen dritten Elektronenzustand, der allerdings dieselbe Grenze haben kann, wie der Normalzustand.

Die Größe der Übergangswahrscheinlichkeit. KRONIG (73) gibt einen expliziten genäherten Ausdruck für Z , wenn die Auswahlregeln erfüllt sind, der in der Tat die richtige vom Experiment geforderte Größenordnung ergibt (s. o.), nämlich für den Fall $\Delta A = \pm 1$.

$$\gamma \approx BJ^2hc \sqrt{\frac{2}{E_k I}} \quad (I = \text{Trägheitsmoment}).$$

$\tau_0 = 1/\gamma$ ist danach in der Tat für kleine E_k von der Größenordnung der Rotationsperiode (10^{-11} sec.). Zu beachten ist, daß nach dieser Formel die Zerfallswahrscheinlichkeit und damit die Linienbreite wie $\frac{J^2}{\sqrt{E_k}}$ für die aufeinanderfolgenden Linien zunehmen sollte, d. h. ungefähr proportional J . Für den Fall $\Delta A = 0$ dagegen sollte sie unabhängig von J sein.

b) *Das FRANCK-CONDONSche Prinzip bei der Prädissoziation.*

Unvollständigkeit der KRONIGSchen Auswahlregeln. Wie wir gesehen haben, werden durch die obigen 5 Auswahlregeln die Prädissoziationsmöglichkeiten erheblich eingeschränkt. Trotzdem sind sie noch *nicht hinreichend*, um in allen Fällen, in denen keine Prädissoziation beobachtet wird, theoretisch die Möglichkeit derselben auszuschließen. Bei J_2 z. B. liegen alle Schwingungsniveaus des oberen Zustandes der sichtbaren Jodbanden höher als die Dissoziationswärme des Normalzustandes. Nun ist allerdings nach der obigen Regel (S. 236) ein strahlungsloser Übergang (Prädissoziation) direkt in den Grundzustand unmöglich. Es entstehen aber aus zwei normalen J -Atomen außer dem Grundzustand noch eine Reihe von anderen, wohl instabilen Elektronentermen, die von MULLIKEN (88) im einzelnen diskutiert worden sind. In einen von ihnen, der charakterisiert ist durch $\Omega = 1$ und ein ungerader Term ist (1_u nach MULLIKEN), kann nach den obigen Auswahlregeln der obere Zustand der J_2 -Banden (0_u^+ nach MULLIKEN) prädissoziieren und zwar besteht nach dem bisherigen diese Prädissoziationsmöglichkeit für alle Schwingungsniveaus desselben (vgl. Abb. 13a, in der die Potentialkurven der drei Elektronenzustände schematisch eingezeichnet sind). In Wirklichkeit beobachtet man aber nicht das geringste Anzeichen von Prädissoziation.

Ein weiteres auffälliges Beispiel ist CO , das im Gegensatz zu J_2 keine gleichen Kerne hat, bei dem infolgedessen nicht so viele Auswahlregeln zu erfüllen sind. CO hat als Grundzustand $^1\Sigma^+$. Außerdem ist neben vielen anderen ein angeregter Zustand bekannt, der ebenfalls $^1\Sigma^+$ ist¹. Es ist der obere Zustand der bekannten ANGSTRÖM-Banden des CO . Er liegt 86926 cm^{-1} über dem Grundzustand, d. h. höher als die Dissoziationswärme des letzteren, die nur etwa 80000 cm^{-1} beträgt. Es sollte also nach den KRONIGSchen Auswahlregeln Prädissoziation möglich

¹ Er kombiniert mit dem Grundzustand, kann daher nicht $^1\Sigma^-$ sein.

sein (vgl. die Potentialkurven von Abb. 13b). Auch hier ist wiederum nichts dergleichen beobachtet¹.

Berücksichtigung des Schwingungsbestandteiles der Eigenfunktion. Die Ursache für das Fehlen der Prädissociation ist darin zu suchen, daß wir bei den obigen Betrachtungen die Schwingungsbewegung der Kerne bzw. die Schwingungsquantenzahl v ganz unberücksichtigt gelassen haben (nur von den Elektronen- und Rotationstermen handeln die KRONIGSchen Auswahlregeln). Das geschah deshalb, weil sich für sie

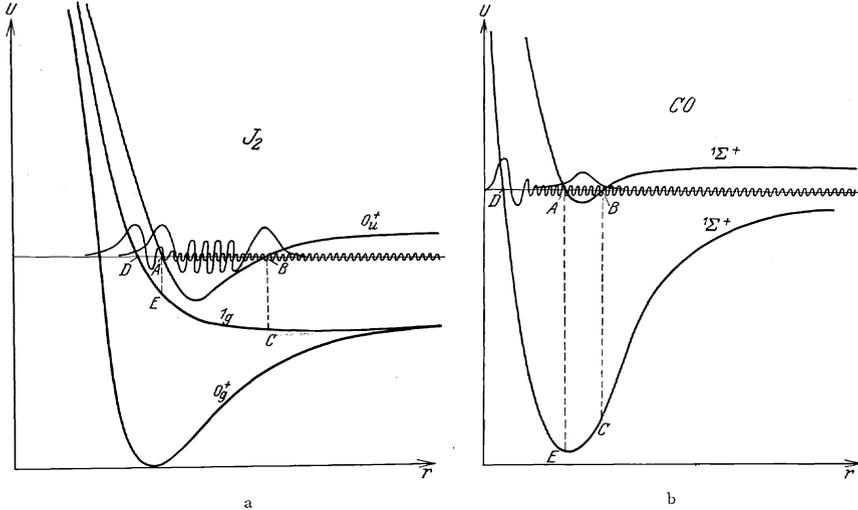


Abb. 13. Potentialkurven und schematische Schwingungseigenfunktionen von J_2 und CO . (In 13a muß es $1u$ statt $1g$ heißen.

keine strikte Auswahlregel ableiten läßt, ebensowenig wie bei den Übergängen mit Strahlung².

¹ Dasselbe gilt für einen weiteren $^1\Sigma^+$ -Term, der noch höher liegt, nämlich bei 92923 cm^{-1} . Auffällig ist auch, daß bei dem (S. 236) behandelten MgH ein tieferer 2II -Term (oberer Zustand der sichtbaren MgH -Banden), dessen Dissoziationsgrenze sicher unterhalb des oberen Zustandes (2II) der Bande 2430 liegt, nicht dessen vollständige Prädissociation bewirkt, sondern daß nur der $^2\Sigma$ -Term, der wahrscheinlich aus denselben Atomzuständen entsteht ($^3P + ^2S$) wie der tiefe 2II -Term, zur Wirkung kommt.

² Angedeutet ist die Abhängigkeit von der Schwingungsquantenzahl in der obigen KRONIGSchen Formel (S. 237) durch das Auftreten von $\sqrt{E_k}$ im Nenner. E_k entspricht ja der Schwingungsquantenzahl (s. o.). Die Formel sagt aus, daß nur in der Nähe der Grenze (kleines E_k) die Prädissociationshäufigkeit groß sein kann. Daß diese Aussage nicht allgemein richtig ist, zeigen die weiteren Ausführungen (vgl. z. B. S. 243f). Der in der vorhergehenden Anmerkung erwähnte tiefere 2II -Term hat sehr wahrscheinlich dieselbe Grenze wie der $^2\Sigma$ -Term, das E_k ist für beide also dasselbe und trotzdem kommt dieser 2II -Term nicht zur Wirkung bei der Prädissociation des höheren 2II -Terms.

Bei den Übergängen mit Strahlung wird die Änderung der Schwingungsquantenzahl beherrscht durch das FRANCK-CONDONSche Prinzip¹. Es liegt nahe, anzunehmen, wie FRANCK u. SPONER (28) es zuerst getan haben, daß *dies auch für den strahlungslosen Übergang gilt* und in der Tat läßt sich diese Annahme auch, ebenso wie das ursprüngliche FRANCKsche Prinzip, quantenmechanisch rechtfertigen (CONDON [18]).

Der von der Schwingung abhängige Bestandteil der *Übergangswahrscheinlichkeit mit Strahlung* ist abhängig von einem Matrixelement $w(v', v'')$, das im wesentlichen ein Integral über das Produkt der Schwingungseigenfunktionen von oberem und unterem Zustand ist. Da diese Schwingungseigenfunktionen nur in den klassischen Umkehrpunkten breite Maxima haben, wird die Übergangswahrscheinlichkeit nur dann merklich von Null verschieden sein, wenn, klassisch gesprochen, die Lage und Geschwindigkeit der Kerne sich bei dem Übergang nicht wesentlich ändert in Übereinstimmung mit dem FRANCKschen Prinzip.

Bei dem *strahlungslosen Übergang* ist die Übergangswahrscheinlichkeit, wie wir oben gesehen haben, ebenfalls von einem solchen Integral über das Produkt der beiden Eigenfunktionen abhängig, nur daß außerdem noch die Störungsfunktion W darunter steht. Da alle anderen Bestandteile der Eigenfunktionen bei der Ableitung der obigen Auswahlregeln schon berücksichtigt sind, bleibt nur noch die Betrachtung des Schwingungsbestandteiles und für diesen wird sie genau so wie bei dem Übergang mit Strahlung. *Es muß also auch hier das FRANCKsche Prinzip gelten*².

In den obigen Abb. 13a u. b sind die Schwingungseigenfunktionen *schematisch* mit eingezeichnet und zwar für ein diskretes Niveau des oberen Zustandes und ein gleich hochliegendes des unteren (ι_n bei J_2 und ${}^1\Sigma^+$ Grundzustand bei CO). Man erkennt, daß das Integral über das Produkt der beiden Eigenfunktionen verschwindend klein sein wird, daß also in diesen Fällen in Übereinstimmung mit der Erfahrung keine Prädissoziation beobachtbar sein wird. Wenn dagegen die Potentialkurven der beiden beteiligten Zustände z. B. die in Ab. 14 gezeichnete Form haben, so wird, wie die schematisch eingezeichneten Schwingungseigenfunktionen zeigen, das genannte Integral für das eingezeichnete Niveau einen beträchtlichen Wert haben.

Anschauliche Formulierung des FRANCKschen Prinzips. Man kommt zu denselben Schlüssen auch, wenn man das FRANCKsche Prinzip in der ursprünglichen Fassung anwendet, und ähnlich ist es in allen anderen Fällen. Es soll daher im folgenden soweit möglich, immer diese anschaulichere Ableitung benutzt werden.

¹ Vgl. den Bericht von H. SPONER (111).

² Vgl. den im Erscheinen begriffenen Artikel von W. WEIZEL über Bandenspektren im Handbuch der Experimentalphysik. Ich bin Herrn WEIZEL für die Möglichkeit der Kenntnis dieses Artikels vor dem Erscheinen sehr zu Dank verpflichtet.

Für den Fall des J_2 und CO ist dann die Überlegung: damit bei der Schwingungsbewegung im oberen Zustand (AB , Abb. 13a u. b) ein strahlungsloser Übergang in den unteren Zustand stattfindet, müßte sich entweder der Energiebetrag BC oder AE in kinetische Energie umwandeln¹ oder es müßte sich plötzlich der Kernabstand um den Betrag AD ändern, was wegen der Schwere der Kerne während der kurzen Zeit des Quantensprunges beides nicht möglich ist. Deshalb findet dieser strahlungslose Zerfall in diesem Fall nicht statt.

Möglich sind dagegen auch unter Berücksichtigung dieses Umstandes solche strahlungslosen Übergänge (Fall I)², wenn die Potentialkurven, die in Abb. 15a, b, c, d gezeichneten Formen haben³ (vgl. auch Abb. 14). n ist jeweils der Normalzustand des Moleküls, von dem aus z. B. ein

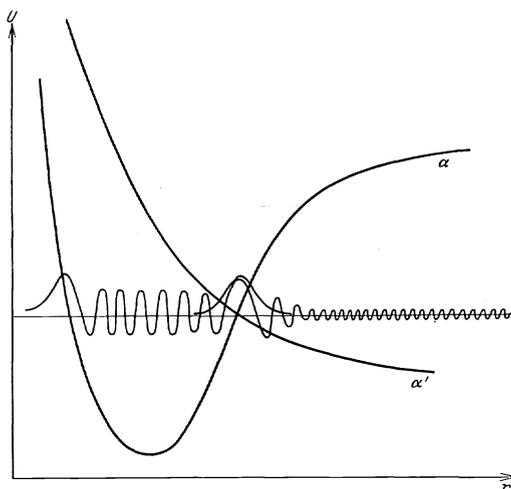


Abb. 14. Potentialkurven und Schwingungseigenfunktionen, bei denen Prädissoziation möglich ist.

Übergang nach dem angeregten Zustand α in Absorption beobachtet wird. α' ist ein dritter Elektronenzustand mit tieferer Dissoziationsgrenze als α , so daß also oberhalb dieser *jedenfalls energetisch* ein strahlungsloser Übergang von α nach α' möglich ist. Allen vier Fällen gemeinsam ist, daß sich die Potentialkurven α und α' der beiden Elektronenzustände, zwischen denen der strahlungslose Übergang erfolgt, schneiden. Das ist wesentlich damit

das FRANCKSCHE Prinzip erfüllt werden kann, denn nur dann ist ohne Änderung von Ort und Geschwindigkeit ein Übergang zwischen beiden Zuständen möglich (vgl. das zu den Abb. 13 u. 14 Gesagte).

Fall Ia und b. Wir betrachten zunächst das Absorptionsspektrum im Falle der Potentialkurven Abb. 15a u. b. Auf Grund des FRANCKSCHEN Prinzips finden bei Absorption vom schwingungslosen Grundzustand n

¹ Im Falle des CO wird beim Übergang mit Strahlung in den Grundzustand gerade dieser Betrag BC bzw. AE ausgestrahlt, so daß dann wieder das FRANCKSCHE Prinzip erfüllt ist.

² Vorausgesetzt natürlich, daß außerdem die obigen KRONIGSCHEN Auswahlregeln erfüllt sind.

³ a, c und d sind einer Arbeit von HERZBERG (52), b einer Arbeit von TURNER (118) entnommen (vgl. auch HULTHÉN [63]).

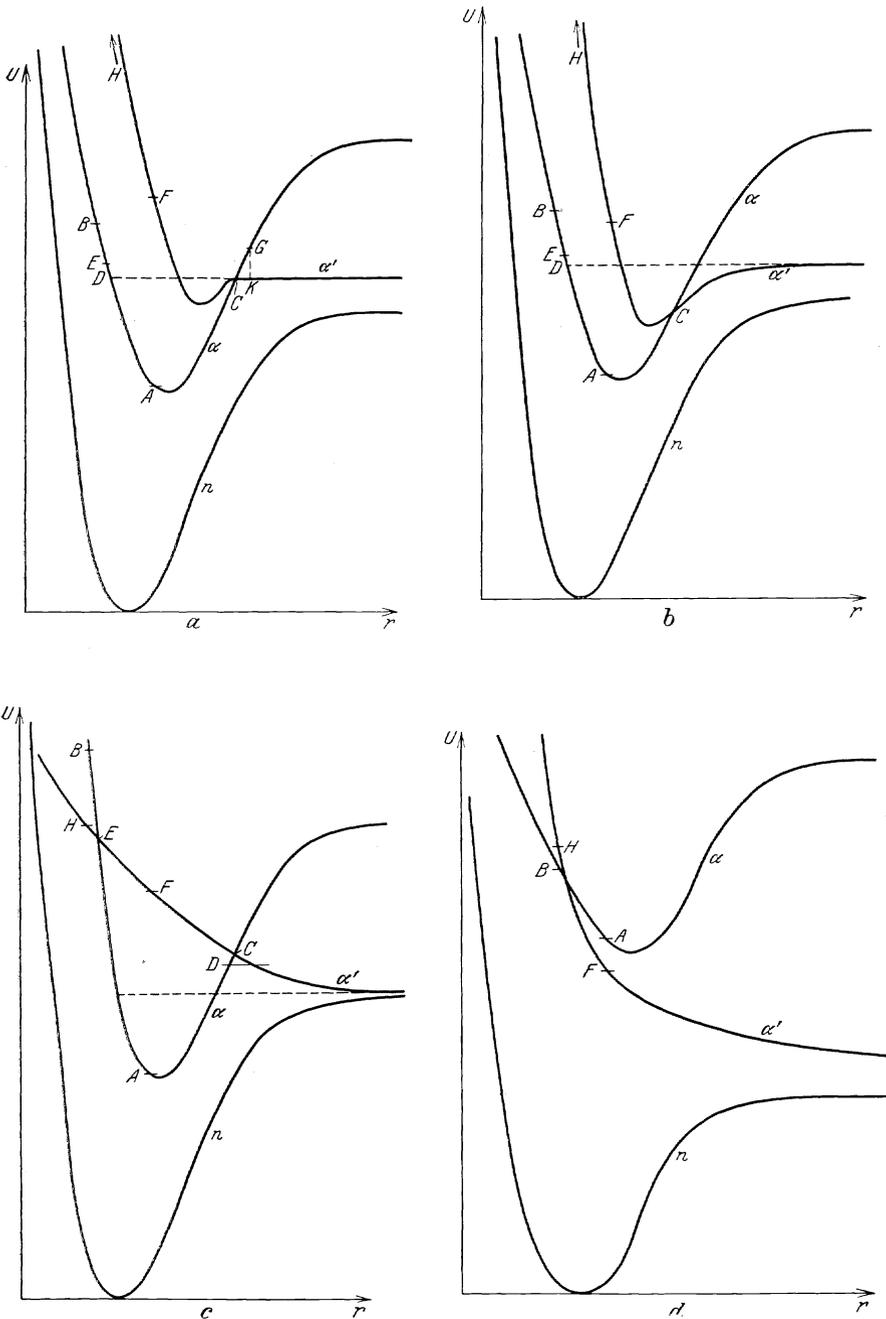


Abb. 15. Verschiedene Fälle von Potentialkurven, bei denen im Fall I Prädissoziation möglich ist.

Übergänge in das Gebiet A bis B der Potentialkurve α und in das Gebiet F bis H der Potentialkurve α' statt. Bei der gezeichneten gegenseitigen Lage der Potentialkurven liegt also in Absorption der Übergang nach α' bei viel kürzeren Wellen als der nach α . Der erstere ist ein kontinuierliches Absorptionsspektrum, dem letzteren entsprechen diskrete Banden, die ein ganz normales Aussehen haben, so lange das obere Schwingungsniveau unter der Asymptote von α' liegt, d. h. unter D . Wird ein Zustand etwas oberhalb D durch Lichtabsorption erreicht, so ist energetisch ein strahlungsloser Übergang in den Zustand α' möglich¹ und zwar jetzt, im Falle der Potentialkurven Abb. 15a u. b ohne Verletzung des FRANCKschen Prinzips, so daß, wenn die KRONIGSchen Auswahlregeln erfüllt sind, auch wirklich ein Diffuswerden der Banden zu beobachten sein wird. Nämlich: von E aus z. B. schwingt das Molekül zunächst durch das Minimum bis zum Umkehrpunkt an der anderen Seite. Beim Zurückschwingen kann es nun aber an der Stelle C entweder in der alten Kurve weiterschwingen oder aber auch in die Kurve α' übergehen, *ohne daß sich der Ort und die kinetische Energie bei diesem Übergang ändern müßte*. Geht das Molekül aber in α' über, so wird es, wenn es wieder auseinanderschwingt und in derselben Kurve bleibt, dissoziieren mit einer relativen kinetischen Energie der Zerfallsprodukte, die durch die Höhe des ursprünglichen Schwingungsniveaus über C gegeben ist, das Molekül *prädissoziiert*.

Nach dieser Vorstellung kann der Übergang nicht in jedem beliebigen Zeitpunkt erfolgen, sondern gerade nur dann, wenn das Molekül durch den Schnittpunkt C der Potentialkurve hindurchschwingt bzw. in dessen Nähe ist, denn nur dann wird bei dem Übergang das FRANCKsche Prinzip nicht verletzt².

Das Widerscharfwerden der Banden. Je höher nun das durch die Absorption angeregte Schwingungsniveau von α über C liegt, mit um so größerer Geschwindigkeit wird das Molekül das Gebiet C durchlaufen, in dem allein Übergänge nach α' möglich sind, d. h. um so seltener werden solche Übergänge erfolgen. Die Banden müßten also danach bei kürzeren Wellenlängen (für größere v') wieder scharf werden. Daß ist aber genau das, was z. B. bei S_2 (s. Abschnitt I) beobachtet wird. Diese Tatsache ist ohne Zuhilfenahme des FRANCKschen Prinzips nicht erklärbar. S_2 ist allerdings bisher der einzige Fall, wo dies in *Absorption* einwandfrei beobachtet ist. Das liegt aber offenbar daran, daß bei kürzeren Wellen sich meist das Kontinuum, das dem direkten Übergang in den Zustand α' entspricht, überlagert (vgl. HERZBERG [52]) und

¹ in den wohlgerneht ein direkter Übergang vom Grundzustand aus hier nicht möglich ist.

² Würde der Übergang z. B. an der Stelle G erfolgen (Abb. 15a), so müßte in demselben Moment der Betrag GK in Translationsenergie umgewandelt werden, was dem FRANCKschen Prinzip widersprechen würde.

außerdem die diskreten Absorptionsbanden ($n \rightarrow \alpha$) auf Grund des FRANCKschen Prinzips schon wieder schwächer geworden sind. In *Emission* sind dagegen zwei analoge Fälle bekannt. Die oben schon erwähnten *CaH*-Banden werden bei hohem Druck nach GRUNDSTRÖM u. HULTHÉN (33) an der Abbruchstelle plötzlich unscharf, aber für höhere Schwingungsquantenzahlen wieder scharf. Außerdem fand HERZBERG (56a) bei P_2 , daß nach einer Lücke hinter der Abbruchstelle wieder Banden auftreten.

Die Stelle des Widerscharfwerdens wird um so eher erreicht werden, je tiefer der Schnittpunkt *C* der Potentialkurven unterhalb der Asymptote von α' liegt (Abb. 15b). Ein solcher Fall liegt möglicherweise bei *CaH* vor, da hier bei hohem Druck nur die Rotationsniveaus unmittelbar oberhalb der Prädissoziationsgrenze unscharf sind. Für ein unterhalb der Asymptote von α' liegendes Schwingungsniveau von α , das aber oberhalb des Schnittpunktes *C* liegt, besteht keine Möglichkeit eines strahlungslosen Überganges nach α' , da ja die Energiebedingung nicht erfüllt werden kann. Jedoch wird dieses Schwingungsniveau wegen des Kopplungsgliedes „gestört“ sein, d. h. nicht die normale Lage haben (s. w. u.) und zwar gilt das besonders für die Schwingungsniveaus in der Nähe des Schnittpunktes. Beim P_2 fand HERZBERG (56) solche Störungen von beträchtlicher Größe für einige Schwingungsniveaus unterhalb der Abbruchstelle. Hier scheint also auch ein solcher Fall (Abb. 15b) vorzuliegen. Unter Umständen kann natürlich auch der Schnittpunkt *C* so weit unter der Asymptote liegen, daß die Übergangswahrscheinlichkeit an der Grenze schon praktisch zu Null geworden ist. Dann äußert sich die Überschneidung der Potentialkurven nur noch in den Störungen. Über diese wird im letzten Abschnitt dieses Kapitels noch einiges gesagt werden.

Maximale Wahrscheinlichkeit der Prädissoziation an der Grenze. Wenn die Potentialkurve des Zustandes α' so wie in Abb. 15a u. b verläuft, beginnt die Prädissoziation, abgesehen von der Rotationsenergie, die wir weiter unten bei Fall III besprechen werden, genau an der Stelle, die der Asymptote von α' entspricht. Die Atome fahren dann mit der Geschwindigkeit 0 auseinander¹). Unterhalb dieses Punktes ist überhaupt keine Prädissoziation möglich, schon rein energetisch nicht, unmittelbar oberhalb dieses Punktes erfolgt sie mit größter Wahrscheinlichkeit¹). Aus der Frequenz der Prädissoziationsgrenze ergibt sich sofort ein genauer Wert für die Dissoziationswärme der betreffenden Moleküle, wobei natürlich noch die etwaige Anregung der Dissoziationsprodukte zu beachten ist (vgl. Abschnitt 3).

Fall 1c. Wenn die Potentialkurve des Elektronenzustandes α' , in den der strahlungslose Übergang erfolgt, kein Minimum hat, bzw. wenn

¹ Vgl. jedoch die Korrektur infolge der Rotationsenergie S. 250.

dies Minimum bei sehr großem Kernabstand, jenseits des Schnittpunktes C liegt (Abb. 15c), gilt im wesentlichen dasselbe wie im Fall a und b. Jedoch erfolgt beim Beginn des Diffuswerdens der Banden die Dissoziation *mit* beträchtlicher kinetischer Energie, da nach dem FRANCKschen Prinzip die Prädissoziation erst erfolgen wird für die Schwingungsniveaus von α , die höher als C liegen und C jetzt aber um einen merklichen Betrag höher liegt als die Asymptote der Potentialkurve α' . Um den Betrag dieser kinetischen Energie ist die *Frequenz der Prädissoziationsgrenze größer als die Dissoziationswärme des Moleküls*. Man erhält auf diese Weise also nur eine *obere Grenze* für sie, worauf zuerst HERZBERG (52, 54) hingewiesen hat. Der wahre Wert kann unter Umständen beträchtlich niedriger liegen, wie es sich z. B. bei NO_2 herausgestellt hat (vgl. HERZBERG l. c.).

Unschärfe der Grenze im Fall Ic. TURNER (118) hat zuerst darauf hingewiesen (vgl. auch HULTHÉN [63]), daß in diesem Fall Ic die Grenze nicht so scharf sein wird, wie bei a und b, da auch unterhalb des Schnittpunktes C energetisch und auf Grund der KRONIGSchen Auswahlregeln schon Übergänge möglich wären, wenn auch noch nicht nach dem strikten FRANCK-CONDONSchen Prinzip. Der Potentialhügel, der ein unter dem Schnittpunkt aber oberhalb der Asymptote liegendes Niveau (z. B. D) von α von dem dissoziierten Zustand α' trennt (vgl. Abb. 15c), kann zwar nicht nach der klassischen Mechanik, wohl aber nach der Quantenmechanik (vgl. Kap. II, S. 221) überschritten werden. Das FRANCKsche Prinzip gilt eben nicht vollkommen streng (s. o.), sondern nur innerhalb der quantenmechanischen Ungenauigkeit. Diese ermöglicht aber in diesem Fall den Übergang, da die ψ -Funktion des diskreten Schwingungszustandes von α jenseits des Hügels noch eine endliche Größe hat. Es wird also auch unterhalb des Schnittpunktes und zwar um so häufiger, je näher an diesem die Niveaus sich befinden, Prädissoziation eintreten. Das *Diffuswerden setzt also allmählich ein* und zwar um so rascher, je flacher die Kurve α' ist bzw. je näher C an der Asymptote liegt.

Beobachtet ist ein solches allmähliches Einsetzen der Prädissoziation bzw. der Diffusität der Banden sehr deutlich an der ersten Prädissoziationsstelle von NO_2 , während sie bei der zweiten scharf einsetzt (s. Abb. 2). Auch bei S_2 scheint der Schnittpunkt der Potentialkurven etwas oberhalb der Asymptote von α' zu liegen¹, denn die Banden brechen in Emission nicht an einer bestimmten Stelle der Rotationsstruktur ab, sondern nur von einer Bande zur anderen, im Gegensatz zu P_2 , bei dem wir schon oben geschlossen haben, daß Fall b vorliegt².

¹ Das wird auch in einer neuen Arbeit von CHRISTY u. NAUDÉ (17) angenommen.

² Auch im Fall Ic kann das Abbrechen an einer bestimmten Stelle der Rotationsstruktur erfolgen, wenn der Flächeninhalt des Potentialhügels von einem Rotationsniveau zum nächsten sehr rasch abnimmt, d. h. wenn α' sehr flach verläuft. Das scheint bei AlH und MgH der Fall zu sein (s. a. S. 275 f.).

Entsprechend dem oben Gesagten ist in der Tat im Fall des NO_2 (MECKE [80] und HENRI [43]) früher ein zu hoher Wert für die *Dissoziationswärme* aus der Prädissoziationsgrenze abgeleitet worden, wie HERZBERG (54) gezeigt hat. Ganz *sichere Werte* erhält man eben *nur* im Fall a und b, d. h. *wenn die Diffusität plötzlich einsetzt*.

Fall Id. Wenn die Potentialkurven den in Abb. 15d gezeichneten Verlauf haben (Schnittpunkt von α und α' auf der linken Seite des Minimums von α), liegt in Absorption das dem Übergang nach α' entsprechende Kontinuum bei längeren Wellen als die dem Übergang nach α entsprechenden diskreten Banden¹. Wegen der Steilheit von α' ist der für die Niveaus unterhalb des Schnittpunktes zu durchlaufende Potentialhügel so schmal, daß praktisch wohl meist alle Schwingungsniveaus von α diffus sein werden². Das wird auch dann noch gelten, wenn die Potentialkurven sich überhaupt nicht schneiden, sondern nur sehr nahe aneinander vorbeigehen.

Ein Beispiel für diesen Fall sind die von HERZBERG u. SCHEIBE (57) untersuchten Methylhalogenide CH_3J , CH_3Br , CH_3Cl (vgl. HERZBERG [52]). Bei CH_3J wurden diskrete scharfe Banden beobachtet an einer Stelle, an der das dem Übergang nach α' entsprechende Kontinuum schon sehr schwach geworden ist, d. h. α und α' verlaufen weit getrennt, Prädissoziation tritt nicht ein. Bei CH_3Br und noch mehr bei CH_3Cl verschiebt sich das Kontinuum nach kurzen Wellen und überlagert die diskreten Banden. Das bedeutet aber, daß die Potentialkurven wie in Abb. 15d verlaufen und in der Tat sind alle Banden ganz diffus, bei CH_3Cl noch mehr als bei CH_3Br ³.

Hier ist auch noch der Fall zu betrachten, worauf HERZBERG (52) hingewiesen hat, daß im Fall Ia, b oder c die Potentialkurve α' noch einmal α auf dem linken Ast schneidet. (In Abb. 15c ist das gezeichnet, *E*.) Wenn dieser Schnittpunkt unterhalb der Asymptote von α und noch in dem Gebiet liegt, nach dem nach FRANCK Übergänge vom Grundzustand aus möglich sind (zwischen *A* und *B* in Abb. 15a, b, c), sollte er zu einer zweiten Prädissoziationsstelle in derselben Bandenserie führen. Beob-

¹ Es ist auch möglich, daß α' ein ausgesprochenes Minimum hat oder eventuell sogar mit n identisch ist, so daß also $n\alpha$ im linken Teil der Potentialkurven schneidet (der Übergang mit Strahlung vom Grundzustand zum oberen Zustand findet dann in den rechten Teil der Potentialkurve α statt). In diesem Fall könnte also das Molekül strahlungslos in den Grundzustand prädissoziieren (vgl. HULTHÉN [63]).

² Dasselbe gilt im Fall c, wenn das Minimum von α beträchtlich über der Asymptote von α' liegt.

³ Diese Beobachtungen machen übrigens den Zusammenhang eines instabilen kontinuierlichen Terms mit der Prädissoziation besonders deutlich, denn sie zeigen unabhängig von jeder theoretischen Annahme, daß durch Überlagerung eines Kontinuums über diskrete Banden diese unter Umständen diffus werden.

achtet scheint dies in der Tat bei S_2 zu sein. CHRISTY u. NAUDÉ (17) haben hier in einer neuen Arbeit die Verhältnisse klargestellt. Wie schon HENRI u. TEVES (49) gefunden haben (vgl. auch das Spektrogramm von D'OR, Abb. 1), zeigt die Absorptionsbandenserie des S_2 zwei Prädissoziationsstellen. Die Grenze der ersten liegt bei λ 2799, die der zweiten bei λ 2600. ROSEN (106) hatte nur diese zweite Prädissoziationsstelle beobachtet. An dieser sind nämlich die Banden viel diffuser, wie auch Abb. 1 zeigt. Außerdem ist an dieser Stelle ein kontinuierliches Spektrum überlagert, das offenbar dem direkten Übergang in den Zustand α' entspricht. CHRISTY u. NAUDÉ deuten wie HERZBERG (l. c.) beide Prädissoziationsstellen durch strahlungslosen Übergang in ein und denselben Elektronenzustand α' , das eine Mal im rechten, das andere Mal im linken Schnittpunkt mit der Potentialkurve α . Daß die Diffusität im letzteren Fall viel größer ist als im ersten, ist leicht verständlich, da in dem ganzen Gebiet um den linken Schnittpunkt herum die notwendigen Kernabstandsänderungen sehr klein sind¹.

In Übereinstimmung mit dem Gesagten sind, wie HERZBERG (52) gezeigt hat, auch die meisten der von HENRI untersuchten Absorptionsspektren von mehratomigen Molekülen. Bei diesen werden die Absorptionsbanden nach der ersten Prädissoziationsstelle meist gar nicht wieder scharf, sondern gehen allmählich in ein kontinuierliches Spektrum über. Die diffusen Banden unmittelbar vor Beginn des Kontinuums entsprechen wahrscheinlich schon der zweiten Prädissoziationsstelle (hervorgerufen durch den zweiten Schnittpunkt). Sie überlagern sich dann dem Kontinuum, so daß verständlich ist, daß dann nur noch dieses beobachtet wird, insbesondere da sie an dieser zweiten Prädissoziationsstelle viel diffuser sind, eventuell so diffus, daß auch die Schwingungsquantelung verschwindet².

¹ Es bleibt natürlich noch die Möglichkeit, daß beide Prädissoziationsstellen in der einen Bandenserie durch zwei *verschiedene* instabile Elektronenzustände hervorgerufen sind (dasselbe gilt für die weiter unten besprochene Prädissoziation gewisser mehratomiger Moleküle). Zwar haben CHRISTY u. NAUDÉ gezeigt, daß auf Grund der KRONIGSchen Auswahlregeln der obere $^3\Sigma_u$ -Term der S_2 -Banden nur in den sich aus normalen Atomen ergebenden $^3\Pi_u$ -Term prädissoziieren kann. Sie haben jedoch nicht berücksichtigt, daß bei S_2 die Multiplettaufspaltung schon beträchtlich ist, so daß die Auswahlregel 2 nicht mehr zu gelten braucht und eventuell HUNDS Fall c anzunehmen ist, besonders für die erste Prädissoziationsstelle, bei der der Schnittpunkt der Potentialkurven sicher bei großen r -Werten erfolgt. Man kann deshalb auch annehmen, daß die erste Prädissoziationsstelle durch eine Durchbrechung der KRONIGSchen Auswahlregeln zustande kommt (Prädissoziation in einen anderen als den $^3\Pi_u$ -Term) in Übereinstimmung mit ihrer geringeren Stärke, während die zweite in Übereinstimmung mit den Auswahlregeln ist (vgl. a. S. 251).

² Das Kontinuum ist nicht etwa das Grenzkontinuum der Banden analog dem bekannten J_2 -Kontinuum. Der Beginn desselben entspricht offenbar einer Dissoziation mit ganz beträchtlicher kinetischer Energie.

c) Zerfallswahrscheinlichkeit bei Fall III¹.

Bei der Prädissoziation durch Rotation sind alle KRONIGSchen Auswahlregeln erfüllbar, denn das Molekül bleibt ja in demselben Elektronenzustand, L und S ändern sich also nicht. Außerdem sind auch die Symmetriebedingungen ohne weiteres erfüllbar, so daß danach eine Prädissoziation eintreten könnte, sobald die Dissoziationsgrenze erreicht ist. Daß trotzdem scharfe Rotationsniveaus beträchtlich oberhalb derselben beobachtet werden (HgH s. o.), hat seinen Grund darin, wie OLDENBERG (92) erkannt hat, daß ein so hoher Potentialhügel zwischen beiden Zuständen liegt, daß selbst wellenmechanisch ein Hindurchgehen unmöglich ist.

Da es sich hier nur um die *Kopplung der Rotations- und Schwingungsbewegung der schweren Kerne* des Moleküls in einem bestimmten Elektronenzustand [eine bestimmte Potentialkurve $U_0(r)$] handelt, ist im Gegensatz zu der Kopplung der Elektronenbewegung bei der Prädissoziation nach Fall I hier zu erwarten, daß eine *klassische Betrachtung* die Verhältnisse schon recht gut wiedergibt und in der Tat hat OLDENBERG das im einzelnen gezeigt.

Mechanische Instabilität infolge Rotation. Betrachten wir das Molekül im schwingungslosen Zustand bei verschiedener Rotation. Der Gleichgewichtsabstand stellt sich so ein, daß *Zentrifugalkraft = Anziehungskraft*, d. h. $\frac{p^2}{\mu r^3} = U'_0(r)$ ist, wo p der Drehimpuls, μ die resultierende Masse, r der Kernabstand und $U'_0(r)$ die Ableitung der potentiellen Energie $U_0(r)$ für die Rotation 0 ist. Der sich so ergebende Wert von r ist natürlich verschieden von dem des Minimums von $U_0(r)$. Führt das Molekül jetzt um die neue Gleichgewichtslage Schwingungen aus, so ist für sie die rücktreibende Kraft $U'_0(r) - \frac{p^2}{\mu r^3}$. Dies ist der Differentialquotient von $U(r) = U_0(r) + \frac{p^2}{2\mu r^2}$. Dieser Ausdruck bedeutet in seiner Abhängigkeit von r für einen rotierenden Zustand genau dasselbe wie $U_0(r)$ für den rotationslosen Zustand, sein Differentialquotient

¹ Bei Fall II ist bisher über die Zerfallswahrscheinlichkeit nicht viel bekannt. Außer den Rechnungen von POLANYI u. WIGNER (97), die ohne Berücksichtigung der Quantelung der Schwingungen ausgeführt sind, sind keine anderen Überlegungen hierzu angestellt worden. Wie bei Fall III (s. w. u.) wird wegen der Schwere der Kerne schon eine klassische Betrachtung brauchbare Ergebnisse liefern, wie es POLANYI u. WIGNER in der Tat zeigen konnten. Jedoch ist wohl zu erwarten, daß eine strengere quantentheoretische Behandlung zu genaueren Aufschlüssen führt. Es müssen sich ja bei dem strahlungslosen Zerfallsprozeß offenbar die Schwingungsquantenzahlen der verschiedenen Schwingungen ändern, d. h. *strahlungslose Quantensprünge* stattfinden, während bei Fall III ja die Rotationsquantenzahl ungeändert bleibt (s. w. u.). Außerdem hätte man auch hier den quantenmechanischen Durchgang durch Potentialsschwellen zu beachten.

nämlich gibt die rücktreibende Kraft, sein Minimum die Gleichgewichtslage und die Tiefe des Minimums die Stabilität des Moleküls gegenüber Schwingungen. $\frac{p^2}{2\mu r^2}$ ist nun nichts anderes als die kinetische Energie der Rotation. Sie ist nach der Quantenmechanik $= \frac{J(J+1)h^2}{8\pi^2\mu r^2} = Bhc \cdot J(J+1)$. Darin ist der Drehimpuls p bzw. J konstant, unabhängig von r . Abb. 16 gibt für verschiedene Werte von p die effektiven Potentialkurven $U(r)$ in willkürlichem Maßstab. Alle Kurven nähern sich für große r asymptotisch demselben Wert, der Dissoziationsgrenze des Zustandes in Übereinstimmung

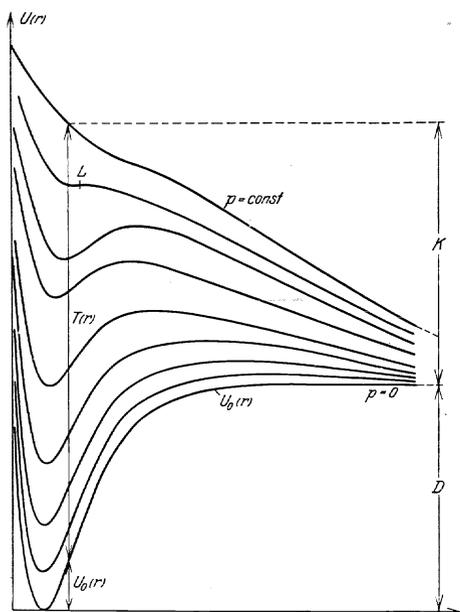


Abb. 16. Effektive Potentialkurven bei verschiedener Rotation nach OLDENBERG (92).

mit dem früher Gesagten, daß bei großem Kernabstand Zustände verschiedenen Drehimpulses sich nicht wesentlich unterscheiden. Anders als $U_0(r)$ durchlaufen aber die $U(r)$ -Kurven für $p > 0$, von großen r -Werten kommend, erst ein Maximum¹ und dann erst das Minimum, das der Gleichgewichtslage entspricht. Mit wachsendem p wird das Minimum immer flacher und fällt schließlich mit dem Maximum zu einem Wendepunkt (L der Abb.) zusammen.

Höher gelegene Kurven haben kein Minimum und Maximum mehr. Für diese Rotationszustände ist also das Molekül mechanisch instabil, ebenso wie bei instabilen Elektro-

nenzuständen. Wie man aus der Abbildung ersieht, liegt die Rotationsenergie, bei der dies eintritt, jedoch ganz wesentlich oberhalb der Dissoziationsenergie. Die Rotationszustände unterhalb dieser Grenze sind mechanisch stabil, auch wenn sie höher als die Dissoziationsgrenze liegen, weil sie durch ein Potentialmaximum vom dissoziierten Zustand getrennt sind.

Geht das Molekül aus irgendeinem anderen Zustand in einen der instabilen Rotationszustände über, so zerfällt es, und zwar so, daß die effektive potentielle Energie, die sich für kleine r aus einem kleinen

¹ Wenn die potentielle Energie $U_0(r)$ keine höheren Potenzen von $1/r$ enthält als $1/r^2$, tritt ein solches Maximum nicht auf. Das ist aber nur der Fall bei Ionenmolekülen, die wegen ihrer festen Bindung hier sowieso nicht in Betracht kommen.

Betrag an reiner potentieller Energie $U_0(r)$ und einem großen Betrag an Rotationsenergie $T(r)$ zusammensetzt, während des ganzen Zerfalls (für alle r) durch die entsprechende Kurve gegeben ist ($p = \text{const.}$). Dabei geht für große r schließlich $U(r)$ in $U_0(r)$ über. Die Energie bleibt natürlich bei diesem strahlungslosen Zerfall konstant. Sie wird umgesetzt in Dissoziationsenergie (D in der Abb.) und kinetische Energie der Translation (K in der Abb.)¹.

Ein wesentlicher Unterschied gegenüber Fall I ist, daß man hier auch *nicht* in nullter Näherung *den Vorgang so auffassen kann, daß das Molekül aus einem stabilen in einen kontinuierlichen Zustand strahlungslos übergeht*, sondern die Rotationszustände oberhalb der Grenzkurve selbst sind schon instabil, genau so wie ein instabiler Elektronenzustand des Moleküls (s. o.). Das Molekül zerfällt hier schon ohne jeden „Übergang“.

OLDENBERG hat die Berechnung der $U(r)$ -Kurven für den Grundzustand der HgH quantitativ durchgeführt und gefunden, daß für $J = 31$, wo experimentell das Abbrechen beobachtet wird in der Tat schon fast der labile Punkt erreicht ist. Man erkennt aus den Kurven (Abb. 16) auch, warum für die höheren Schwingungsquanten das Abbrechen schon wesentlich früher, nicht so hoch über der Dissoziationsenergie beobachtet wird (vgl. Tabelle 5, S. 276, 277). Bei den letzten Kurven, die noch Minima haben, sind diese schon so flach, daß höhere Schwingungsquanten, eventuell sogar schon die Nullpunktsschwingung zu einem Zerfall führen.

Aus der Abb. 16 ersieht man auch, daß sich der *Kernabstand der Gleichgewichtslage* mit zunehmender Rotation nur wenig ändert in Übereinstimmung mit den experimentellen Daten bei HgH .

OLDENBERG hat angenommen, daß seine Erklärung für alle Fälle des Abbrechens gültig ist. Nach dem früher Gesagten ist das nicht haltbar. Sicher richtig ist sie im Falle des HgH , wie oben gezeigt. Für alle anderen bisher untersuchten Fälle *kann man* jedenfalls auch die Erklärung als Prädissoziation nach Fall I annehmen, da es sich bei ihnen immer um angeregte Zustände handelt und es für diese fast immer instabile Elektronenzustände gibt, die sie überlagern. In einigen Fällen, CaH und P_2 z. B., ist dies gesichert (s. o.). Möglich ist das Vorliegen von Fall III jedoch bei AlH (¹ II) und N_2 (³ II , oberer Zustand der zweiten positiven Gruppe, vgl. HERZBERG [53]), da man in diesen Fällen aus anderen Gründen weiß, daß die Dissoziationswärme sehr klein ist. STENVINKEL

¹ Wenn umgekehrt zwei Atome nicht zentral (d. h. mit einem gewissen Drehimpuls) zusammenstoßen, wird K und D zum Teil in Rotationsenergie umgewandelt. Den Umkehrpunkt ihrer Bewegung erhält man nicht als Schnittpunkt der Horizontalen, die ihre Energie darstellt, mit $U_0(r)$, sondern als Schnittpunkt derselben mit $\dot{U}(r)$. Das r des Umkehrpunktes bei nicht zentralem Stoß ist also immer größer, unter Umständen (bei großem Drehimpuls und kleinem K) sehr viel größer als beim zentralen Stoß.

(112), KRONIG (74) und FARKAS (23) nehmen allerdings auch bei AH Fall I an. Die Argumente für Fall III halten sich aber, wie es scheint, mit denen für Fall I die Wage (s. Kapitel V).

Durchgang durch das Potentialmaximum. KRONIG (74), VILLARS u. CONDON (119) und RICE (104) haben die OLDENBERGSchen Überlegungen quantenmechanisch formuliert. Das Ergebnis ist im wesentlichen dasselbe (deshalb brauchen wir hier nicht im einzelnen darauf einzugehen), nur daß man quantenmechanisch noch den Durchgang durch den Potentialhügel (s. Kapitel II, 2) berücksichtigen muß, der jedoch erst merklich wird (s. o.), wenn die klassische Instabilitätsgrenze schon fast erreicht ist und dann ein Diffuswerden der letzten Linien hervorruft, wie es tatsächlich beobachtet wird (EYMERS [22])¹. Die oben genannten Forscher

haben die Diffusität quantitativ berechnet. Es ergibt sich, daß sie mit wachsendem J infolge der raschen Abnahme der von den Energieniveaus abgeschnittenen Fläche des Potentialhügels sehr rasch zunimmt, sehr viel rascher als nach der KRONIGSchen Formel bei Fall I (s. o.).

Aus dem Gesagten geht hervor, daß es in Fall III der Prädissoziation unmöglich ist, sichere Schlüsse auf die Dissoziationswärme zu ziehen, denn gemessen wird nur $D + K$ (Abb. 16). Man kann nur sagen, daß D kleiner sein muß als der Abbruchstelle entspricht.

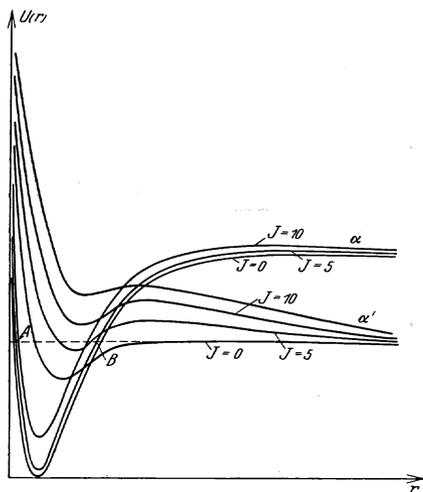


Abb. 17. Effektive Potentialkurven für Fall Ib.

Berücksichtigung der Rotation bei Fall I. Bei der obigen Behandlung von Fall I wurde, wie auch allgemein in der Literatur (vgl. z. B. KRONIG [74], STENVINKEL [112] u. a.) angenommen, daß jedenfalls in den Unterfällen a und b, wenn die KRONIGSchen Auswahlregeln erfüllt sind, ein Abbrechen der Banden in Emission *genau* an der Stelle der Rotationsstruktur zu erwarten ist, die der Dissoziationsgrenze entspricht². In Wirklichkeit *hat man* aber offenbar bei der Anwendung des FRANCKSchen Prinzips *die effektiven Potentialkurven* $U(r) = U_0(r) + T(r)$ *zu benutzen*, wodurch die *Abbruchstelle* bzw. der Beginn der Prädissoziation unter Umständen *auch in diesen Fällen etwas höher, als der Dissoziationswärme entspricht*, liegen kann. Abb. 17 zeigt für verschiedene J -Werte schematisch

¹ Auch nach der alten Quantentheorie wäre eine solche Linienverbreiterung schon verständlich, wie OLDENBERG (l. c.) gezeigt hat.

² Vgl. Anmerkung 1 auf S. 234.

die Potentialkurven α und α' des Falles Ib. Liegt für ein Schwingungsniveau (AB in Abb. 17) von α die Dissoziationsgrenze von α' z. B. bei $J = 5$, so kann Prädissoziation nur stattfinden in den Zustand von α' , der auch $J = 5$ hat. Dieser hat aber noch ein Maximum seiner $U(r)$ -Kurve, das unter Umständen so hoch sein kann, daß praktisch auch unter Berücksichtigung des quantenmechanischen Durchganges durch Potentialschwelen an dieser Stelle noch keine Prädissoziation stattfindet sondern erst für einen merklich höheren J -Wert. Da für das vorhergehende Schwingungsniveau von α der Rotationszustand, der dieselbe Energie hat wie die Dissoziationsgrenze von α' , noch höheres J hat, ist auch das Maximum der effektiven Potentialkurve von α' mit gleichem J noch höher, das Abbrechen findet also für diese Folge von Rotationsniveaus noch höher über der Dissoziationsgrenze statt, analog wie bei Fall III. Bei AlH ist dies der Fall (vgl. FARKAS [23] und Tabelle 5, S. 276, 277). Allerdings kann das daran liegen, daß Fall III vorliegt¹.

d) Durchbrechung der KRONIGSchen Auswahlregeln.

Multipletinterkombination. Wie bei den Übergängen mit Strahlung werden auch bei strahlungslosen Übergängen in gewissen Fällen verbotene Übergänge zu beobachten sein. Schon oben wurde erwähnt, daß bei großer Multiplettaufspaltung (wenn die einzelnen Multiplettkomponenten als ganz verschiedene Terme zu betrachten sind, wie bei J_2 z. B.) die Auswahlregel $\Delta A = 0, \pm 1$ durch die Auswahlregel $\Delta \Omega = 0, \pm 1$ zu ersetzen ist. Aber auch in dem Zwischengebiet werden schon Multiplettinterkombinationen zu beobachten sein, d. h. Auswahlregel 2 wird verletzt werden. Ein solcher Fall ist bei P_2 von HERZBERG (56a) beobachtet worden. Die in Emission beobachteten Banden entsprechen dem Übergang von einem angeregten ${}^1\Sigma_u^+$ -Zustand zum ${}^1\Sigma_g^+$ -Grundzustand. Der angeregte Zustand prädissoziiert an einer Stelle in normale Atome². Nun entsteht aber aus normalen Atomen (4S) außer dem Grundzustand kein weiterer Singulettzustand, wohl aber ein ${}^3\Sigma_u^+$ -Zustand. Das ist gleichzeitig auch der einzige Term, der in Frage kommt², so daß in diesem Fall die Interkombination ganz sicher ist³. Bei N_2 , wo die Terme natürlich ganz dieselben sind, nur die Multiplettaufspaltung kleiner, sollte jedoch eine entsprechende Prädissoziation in den LYMAN-BIRGE-HOPFIELD-Banden,

¹ Nach Abschluß dieses Teiles des Manuskripts erschien eine Arbeit von GRUNDSTRÖM (32), in der dieser zu ähnlichen Schlüssen gelangt und zeigt, daß in der Tat diese Korrektion bei CaH eine merkliche Größe hat (vgl. Abb. 6 bei GRUNDSTRÖM).

² Anm. b. d. Korr.: Nach einer kürzlich erschienenen Arbeit von JAKOWLEWA (Z. Phys. 69, 548, 1931) erfolgt die Prädissoziation in ein normales und ein angeregtes (2D) Atom. Dann gelten die obigen Schlüsse aber ebenso, da sich aus ${}^4S + {}^2D$ nach WIGNER und WITMER (128) keine Singulettzustände ergeben können.

³ Vgl. auch das oben bei S_2 Gesagte, S. 246, Anmerkung 1.

die das Analogon der P_2 -Banden sind (s. HERZBERG l. c.), nicht auftreten in Übereinstimmung mit den Beobachtungen, obwohl die Energiebedingung erfüllt ist.

Magnetische Auslöschung der J_2 -Fluoreszenz. Als ein sehr interessantes Beispiel einer Durchbrechung der Auswahlregeln für strahlungslose Übergänge hat TURNER (117) die magnetische Auslöschung der J_2 -Fluoreszenz erklärt. Es ist seit langem bekannt (STEUBING [113, 114] u. a.), daß die durch die grüne Hg-Linie oder eine kontinuierliche Lichtquelle angeregte J_2 -Fluoreszenz durch ein Magnetfeld vollständig ausgelöscht werden kann¹. TURNER hat dies mit verschiedenen monochromatischen Wellenlängen genauer untersucht und gefunden, daß diese Auslöschung, aufgetragen in Abhängigkeit von der Schwingungsquantenzahl des oberen Zustandes, an einer bestimmten Stelle ($v' = 17$ oder 18) zuerst ziemlich steil ansteigt, um dann allmählich wieder abzufallen. Das ist aber genau das, was man zu erwarten hat, wenn es sich um eine durch das Magnetfeld induzierte Prädissoziation handelt². Von den verschiedenen aus normalen J -Atomen entstehenden Molekültermen wird der eine oder andere auch die obere Potentialkurve schneiden. Da normalerweise keine Prädissoziation beobachtet wird, muß der strahlungslose Übergang vom oberen Zustand der J_2 -Banden in diesen instabilen Zustand nach den KRONIGSchen Auswahlregeln verboten sein³. Es wäre aber denkbar, daß durch ein Magnetfeld z. B. die Auswahlregel $\Delta J = 0$ (s. o.) etwas gelockert wird⁴, so daß die Häufigkeit der strahlungslosen Übergänge mit der der Übergänge mit Strahlung vergleichbar wird. Das genügt, wie wir sahen, schon, um eine beträchtliche Auslöschung der Fluoreszenz zu bewirken. Die Einzelheiten des magnetischen Einflusses bedürfen allerdings noch weiterer Untersuchungen (vgl. TURNER l. c.).

e) Druck und Temperatureinfluß auf die Prädissoziation.

Druckeffekt. Bei AlH und CaH wird in Emission bei niedrigem H_2 -Druck im Lichtbogen ein schroffes Abbrechen der Banden infolge Prädissoziation beobachtet, während bei höherem Druck (bis 5 Atm.) die vorher fehlenden Linien, die von prädissoziierenden Niveaus ausgehen, doch auftreten und die Intensitätsverteilung sich der normalen thermischen nähert (s. Kurve III in Abb. 5). Bei CaH geht das sogar so weit, daß selbst Banden, die von höheren Schwingungsniveaus des angeregten prädissoziierenden Zustandes ausgehen, wieder auftreten. Im Falle des AlH zeigen die Feinstrukturlinien *hinter der Abbruchstelle zunehmende Ver-*

¹ FRANCK u. GROTRIAN (27) haben dies zuerst durch eine magnetisch hervorgerufene Dissoziation des J_2 -Moleküls gedeutet.

² Daß keine entsprechende Prädissoziation (Verbreiterung) in Absorption in einem Magnetfeld beobachtet wird, ist leicht verständlich.

³ Es kann sich also nicht um den oben behandelten 1_u -Zustand handeln.

⁴ Vgl. R. de L. KRONIG, Leipziger Vorträge 1931.

breiterung (BENGTSSON u. RYDBERG [9]) wie in Absorption (FARKAS [23]) auch bei niedrigem Druck (s. Abb. 11), während bei CaH nur die Linien unmittelbar oberhalb der Abbruchstelle diffus und besonders schwach sind. Ferner fand ASUNDI (3), daß die in Absorption diffusen S_2 -Banden in einer Entladung in Argon von hohem Druck bei Anwesenheit von S_2 auch in Emission auftreten im Gegensatz zu den oben besprochenen Beobachtungen von VAN IDDEKINGE u. a. bei niedrigem Druck.

STENVINKEL (112) hat als erster diesen Druckeffekt zu deuten gesucht. Er nimmt an, daß die angeregten Moleküle durch die Stöße in den prädissoziierenden Rotationszuständen dauernd nachgefüllt werden, was dann, wenn die Zeit zwischen zwei Stößen kleiner wird als die Lebensdauer $\tau_o = \frac{1}{\gamma}$, zu einer nahezu thermischen Verteilung führen soll. Voraussetzung ist dabei allerdings, daß die angeregten Moleküle die Stöße ohne Verlust ihrer Anregungsenergie überstehen, was STENVINKEL unter Hinweis auf die bekannten Erscheinungen bei der Jodfluoreszenz bei Zusatz von He von hohem Druck annimmt. Die entgegengesetzte Annahme macht LANZOS (76), nämlich daß durch die Stöße bei dem hohen Druck die Lebensdauer im angeregten Zustand mit Bezug auf den Übergang mit Strahlung ($\tau_s = \frac{1}{\beta}$) stark verkleinert wird, so daß entsprechend der früheren (S. 218) Formel die Schwächung S vermindert und eventuell ganz aufgehoben wird. Mit anderen Worten besagt diese Erklärung also, daß die Moleküle, bevor der strahlungslose Zerfall eintritt, durch die Stöße mit anderen Molekülen meist schon zur (erzwungenen) Emission von Strahlung veranlaßt sind. Gegen diese Deutung des Druckeffektes brauchen nicht die Beobachtungen an J_2 zu sprechen, da sie ja mit He als Fremdgas gemacht sind, das sehr wohl eventuell zusammen mit den anderen Edelgasen eine singuläre Stellung bezüglich Nicht-zurückführung in den Grundzustand haben kann.

FARKAS (23) hat gegen die STENVINKELSche Erklärung eingewandt, daß im Mittel nur ein geringer Prozentsatz der Stöße einen Übergang von den nichtprädissoziierenden angeregten Rotationsniveaus zu den prädissoziierenden hervorruft. Er sieht demgegenüber die Ursache des Druckeffektes darin, daß mit steigendem Gasdruck die Emission immer ähnlicher einer Temperaturstrahlung wird. Im Temperaturgleichgewicht¹ besteht natürlich, abgesehen von der Verbreiterung, keine Intensitätsschwächung der Banden mehr², ebensowenig wie in Absorption. Wie sich der Übergang von der Elektronenstoßanregung zur

¹ Bei niedrigem Druck wird dieses Temperaturgleichgewicht durch den Zerfall dauernd gestört.

² Das gilt nicht für Fall III, weder wenn er im Grundzustand noch wenn er im angeregten Zustand vorliegt, soweit die Rotationszustände schon rein klassisch instabil sind. Anders ist es für die Niveaus, die infolge quantenmechanischen Durchgangs durch den Potentialhügel unscharf sind.

Temperaturstrahlung vollzieht, bleibt dabei noch ungeklärt. Jedenfalls beobachtet man auch in ganz anderen Fällen einen solchen Übergang zu einer Art Temperaturverteilung, die aber nichts mit der wahren Temperatur des Gases zu tun hat (vgl. KOPFERMANN u. LADENBURG [71]).

Eine Entscheidung zwischen diesen verschiedenen Erklärungen des Druckeffektes muß weiteren experimentellen Resultaten vorbehalten bleiben.

Ein ganz anderer Druckeffekt wurde von KORNFELD u. WEEGMANN (72) beobachtet. Sie fanden im Absorptionsspektrum des SO_2 diffuse Banden zwischen 2764 und 2367 Å. Es stellte sich aber heraus, daß bei genügend tiefem Druck die Feinstruktur der Banden erkennbar wird. Da außerdem Banden vorhanden sind, die in dem ganzen untersuchten Druckgebiet scharf sind, kann es sich hier kaum um einfache LORENTZsche Druckverbreiterung handeln. Vielleicht liegt die Ursache hier in dem von FARKAS (l. c.) ausführlich diskutierten Einfluß der Absorptionsstärke auf die Linienbreite. Wie FARKAS gezeigt hat, muß bei unendlich dünner absorbierender Schicht das Verhältnis $\frac{\tau_s}{\tau_0}$ viel größer sein als bei endlicher Schicht und starker Absorption, damit die Prädissoziation sich durch Linienverbreiterung bemerkbar macht.

Temperatureinfluß. HENRI (44) hat gefunden, daß die Diffusitätsgrenze in den Absorptionsspektren gewisser mehratomiger Moleküle sich mit steigender Temperatur nach langen Wellen verschiebt. Er bezeichnet dies als *thermische Prädissoziation*. Die Verschiebung soll um so größer sein, je größer die spezifische Wärme der betreffenden Substanz ist. Das weist auf die Möglichkeit eines Zusammenhanges mit der Prädissoziation durch Schwingung (s. o.) hin. Mehr darüber zu sagen, erscheint verfehlt, bevor ausführlichere Untersuchungen ausgeführt sind.

3. Die Prädissoziation als photochemischer Primärprozeß, Bestimmung von Dissoziationswärmern und sonstige chemische Anwendungen.

Photochemische Primärprozesse. BONHOEFFER u. FARKAS (13) haben wohl als erste erkannt, daß die *Prädissoziation ein wichtiger photochemischer Primärprozeß* ist. Die Mannigfaltigkeit der photochemischen Prozesse beruht vor allem auf der Verschiedenheit der möglichen Folge-reaktionen, die sich an den primären Prozeß der Lichtabsorption anschließen (vgl. BODENSTEIN [12]). Der *Primärprozeß der Lichtabsorption* selbst dagegen ist *sehr einfacher Art*. Er besteht immer darin, daß das Atom oder Molekül durch die Lichtabsorption in einen angeregten, vom Grundzustand verschiedenen Elektronenzustand gebracht wird, und zwar pro Lichtquant ein Molekül. Hierfür gilt also ganz streng das EINSTEINsche Äquivalentgesetz. Der angeregte Zustand kann nun von dreierlei

Art sein und dementsprechend hat man drei Arten von photochemischen Primärprozessen zu unterscheiden (vgl. auch MECKE [83]):

1) *Der angeregte Elektronenzustand ist ein stabiler diskreter Zustand*, aus dem das Molekül nach einiger Zeit (Größenordnung 10^{-8} sec.), wenn es ungestört geblieben ist, wieder in den Grundzustand oder einen anderen tieferen Zustand zurückkehrt unter Emission von Licht (Fluoreszenz). Stößt es jedoch vorher mit einem geeigneten anderen Atom oder Molekül zusammen, so kann es infolge seiner erhöhten Energie (*Aktivierung*) mit diesem reagieren, es dissoziieren usw. (Stöße zweiter Art), d. h. es tritt eine photochemische Reaktion ein. Man sagt, sie beruht auf der Aktivierung des Moleküls durch das Licht. Die Ausbeute bei dieser photochemischen Reaktion ist offenbar stark druckabhängig und folgt nicht dem EINSTEINSchen Gesetz. Sie ist meist bedeutend kleiner als 1, wenn nicht Kettenreaktionen vorliegen¹.

Liegt der angeregte Zustand sehr hoch, so kann es unter ihm einen anderen instabilen Elektronenzustand geben, in den das Molekül unter Emission von Strahlung übergehen kann. Dann zerfällt es. Für diesen Vorgang ist die Ausbeute druckunabhängig², aber nicht = 1, sondern kleiner, entsprechend dem Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten in diesen und die anderen Zustände. Ein Beispiel für diesen Spezialfall ist allerdings noch nicht bekannt³.

2) *Der angeregte Zustand ist ein instabiler, dissoziierter bzw. ionisierter Zustand*, entsprechend einem *kontinuierlichen Absorptionsspektrum*. Das Molekül zerfällt durch die Lichtabsorption selbst schon, ohne daß Stöße mit anderen Molekülen zum Eintreten des photochemischen Prozesses notwendig sind. Für diese direkte primäre photochemische Dissoziation gilt selbstverständlich unabhängig vom Druck das EINSTEINSche Gesetz. Die photochemische J_2 -Dissoziation ist das bekannteste Beispiel hierfür (vgl. den Bericht von SPONER [III]).

3) *Der angeregte Zustand ist ein infolge Prädissoziation unscharfer Quantenzustand*. Das Molekül kann dann entweder wie bei 1) unter Emission in den Grundzustand zurückkehren oder spontan und strahlungslos ohne Einwirkung äußerer Stöße in den dissoziierten Zustand übergehen, prädissoziieren. Die Ausbeute hängt von dem Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten der beiden Übergänge ab. Sie ist $= \frac{\gamma}{\beta + \gamma}$ (s. o. S. 218). Wenn die entsprechenden Absorptionsbanden diffus sind,

¹ Das bekannteste Beispiel für diesen Fall sind die verschiedenen photochemischen Reaktionen, die man durch Anregung von Hg-Dampf erhalten kann.

² Sie kann höchstens mit wachsendem Druck abnehmen.

³ Bei H_2 kann man allerdings durch Elektronenstoß stabile angeregte Tripletterme erhalten, die *unter Emission von Strahlung* (das bekannte H_2 -Kontinuum) *in den dissoziierten Zustand* ($1^3\Sigma$) *übergehen*. Durch Lichtabsorption ist das jedoch nicht möglich.

ist die Ausbeute des primären Prozesses sicher = 1, denn dann ist, wie oben gezeigt, die Schwächung S der entsprechenden Emissionsbanden 100%¹, d. h. praktisch alle zu den diffusen Niveaus angeregten Moleküle zerfallen, das EINSTEINSche Gesetz ist erfüllt, und zwar jetzt ebenfalls wie bei 2), in weitem Maße unabhängig vom Druck. Es kann höchstens bei sehr hohem Druck die Ausbeute abnehmen (während sie ja bei der primären Aktivierung durch Licht [1] mit dem Druck zunimmt), da bei hohem Druck unter Umständen durch die Stöße sehr viele Moleküle vor dem spontanen Zerfall in den Grundzustand zurückgeführt werden (s. o. den Druckeffekt). Wie früher schon erwähnt, haben BONHOEFFER u. FARKAS als erste die Prädissoziation als Ursache einer weitgehend druckunabhängigen Ausbeute einer photochemischen Reaktion erkannt, nämlich der Zersetzung von NH_3 durch Einstrahlung von Licht der Wellenlänge der ultravioletten diffusen Banden. FARKAS, HABER und HARTECK (23a) sowie TAYLOR u. BATES (116) haben für diesen Vorgang außerdem die primäre Bildung von H -Atomen direkt sicher stellen können. Im Falle des Benzaldehyds hat DE HEMPTINNE (38, 39) einen Zerfall in C_6H_6 und CO bei Absorption von Licht des Prädissoziationsgebietes festgestellt. Analoges haben kürzlich KIRKBRIDE u. NORRISH (69) bei Formaldehyd (H_2CO) und einigen Derivaten gefunden.

Wenn die Diffusität allmählich einsetzt (s. o.) wie bei der ersten Prädissoziationsstelle von NO_2 z. B. (s. o.), nähert sich die Ausbeute erst allmählich mit abnehmender Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes dem Wert 1 (NORRISH [89]), da bei längeren Wellen das Verhältnis der Lebensdauern bezüglich des strahlungslosen Überganges und desjenigen mit Strahlung noch von der Größenordnung 1 ist.

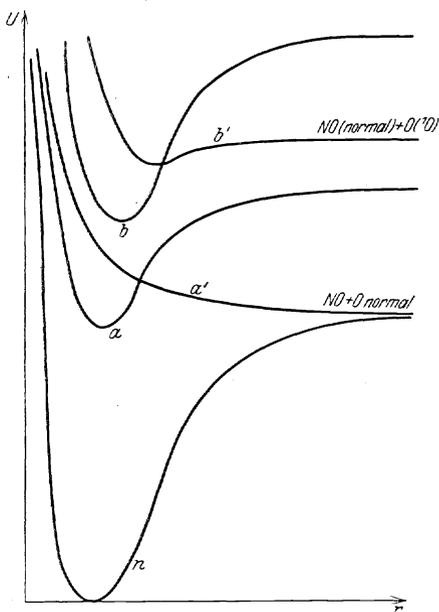
Prinzipiell kommen alle drei Fälle der Prädissoziation als photochemische Elementarprozesse in Frage. Fall III ist, wie gesagt, bei angeregten Zuständen schwer zu identifizieren. Am häufigsten dürfte wohl Fall I als photochemischer Primärprozeß in Betracht kommen. Bei mehratomigen Molekülen ist jedoch auch Fall II zu berücksichtigen. Auch hier ist es schwierig, beide Fälle zu unterscheiden. Für den photochemischen Prozeß ist es aber unwesentlich, welcher von den drei Fällen vorliegt, da sie alle eine Dissoziation ergeben, auf die allein es in der Photochemie ankommt.

Im letzten Kapitel sind die verschiedenen beobachteten Fälle der Prädissoziation zusammen mit den photochemisch wichtigen Folgerungen, die daraus zu ziehen sind, zusammengestellt.

Dissoziationswärmen aus Prädissoziationsspektren. FRANCK u. SPONER (28) und später MECKE (80) und HENRI (42, 43) u. a. haben versucht, aus den Prädissoziationsspektren Dissoziationswärmen zu bestimmen. Sie

¹ Diese Beziehung zwischen Ausbeute und Auslöschung der Fluoreszenz gilt übrigens auch bei 1). Auch dort kann die Ausbeute bei höherem Druck nur dann = 1 werden, wenn die Fluoreszenz zu 100% ausgelöscht ist.

nahmen an, daß die langwellige Grenze der Diffusität in einer Bandenserie der Dissoziationswärme des Moleküls entspricht, da die *diffusen* Banden ja einen *Zerfall des Moleküls bedeuten*. HERZBERG (52, 54) hat darauf hingewiesen, daß diese langwelligeren Grenzen *nur einen oberen Grenzwert* für die Dissoziationswärme geben, da ja, wie oben ausführlich erläutert, die Potentialkurven sich u. U. auch erst oberhalb der Asymptote schneiden können (Abb. 15c). In solchen Fällen können die wahren Werte der Dissoziationswärmen beträchtlich niedriger sein. Das ist z. B. bei NO_2 und SO_2 der Fall. Abb. 18 zeigt die Elektronenzustände und Potentialkurven von NO_2 . Dieses hat, wie schon früher erwähnt, zwei Prädissoziationsgrenzen in zwei verschiedenen Bandenserien (Übergänge zu zwei verschiedenen angeregten Elektronenzuständen a und b). Die langwelligere Grenze ist unscharf. Die Diffusität wird deutlich bei ungefähr λ 3700 (MECKE 80, 81). Aus den oben besprochenen photochemischen Beobachtungen kann man schließen, daß diese Diffusität einem strahlungslosen Zerfall in $\text{NO} + \text{O}$ entspricht. Die minimale Energie, die zu diesem Zerfall notwendig ist, kann man theoretisch berechnen (vgl. HERZBERG [54]) aus der chemisch genau bekannten Verbrennungswärme von NO zu NO_2 und der spektroskopisch ermittelten Dissoziationswärme des O_2 . Es ergibt sich

Abb. 18. Potentialkurven von NO_2 .

so eine Energie, die der Wellenlänge λ 4000 entspricht, was erheblich langwelliger ist als die beobachtete Lage der Diffusitätsgrenze¹. Zu erklären ist das in der schon oben beschriebenen Weise. Die zweite, weiter im Ultraviolett liegende scharfe Prädissoziationsgrenze des NO_2 liegt genau um den Betrag der Anregungsenergie des ^1D -Terms von O höher als der *theoretische* Wert für die erste, so daß in Abb. 18 die eingezeichneten Dissoziationsprodukte als gesichert gelten können.

¹ Herr Prof. MECKE zeigte mir freundlicherweise seine Aufnahmen des NO_2 -Absorptionsspektrums, die mit großer Dispersion gemacht sind. Auf diesen ist schon kurz oberhalb der obigen theoretischen Grenze eine wenn auch geringe Verbreiterung der Linien festzustellen.

Ähnliches gilt für SO_2 , das zuerst von HENRI (42) untersucht wurde. Die von ihm gegebenen Zahlen für die Dissoziationswärme sind entsprechend zu ändern (vgl. das letzte Kapitel).

In diesen Fällen erfolgt der strahlungslose Zerfall am häufigsten mit beträchtlicher kinetischer Energie und nur selten mit der Geschwindigkeit 0. Wenn dagegen die *Diffusitätsgrenze scharf* ist wie bei der zweiten Grenze von NO_2 oder bei P_2 u. a., erfolgt die Prädissoziation mit größter Wahrscheinlichkeit mit der Geschwindigkeit 0 der Zerfallsprodukte und in diesen Fällen kann man in der Tat einwandfrei die *Dissoziationswärme aus den Prädissoziationsspektren* bestimmen, abgesehen von der Rotationsenergie (s. S. 250).

Um die *chemische Dissoziationswärme*, die sich ja immer auf eine Dissoziation in normale Atome bezieht zu erhalten, hat man aber noch, wie oben schon erwähnt, die Art der Zerfallsprodukte zu berücksichtigen. Es ist natürlich nicht gesagt, daß der die Prädissoziation hervorrufende Term einer Dissoziation in *normale* Atome entspricht. Man hat daher wie bei der Bestimmung von Dissoziationswärmern aus Bandenkonvergenzen noch die etwaige Anregungsenergie von dem in der obigen Weise erhaltenen Wert zu subtrahieren (vgl. besonders Tab. 5, S. 276)¹. Es ist nicht immer so leicht wie bei der zweiten Prädissoziationsstelle von NO_2 die Zerfallsprodukte und deren Anregungsenergie anzugeben.

Monomolekulare Reaktionen. Nach Fall II der Prädissoziation besteht für diejenigen Moleküle, die etwa infolge thermischer Anregung im Grundzustande eine gesamte Schwingungsenergie haben, die größer ist als die Abtrennungsarbeit eines Atoms oder einer Atomgruppe, immer eine gewisse Wahrscheinlichkeit spontan zu zerfallen. *Diese Zerfallswahrscheinlichkeit bedingt eine monomolekulare chemische Reaktion.* Es ist jeweils nur ein Molekül, das an der Reaktion beteiligt ist. Der Zerfall selbst findet in der Regel statt in der Zeit zwischen zwei Stößen.

Ist die mittlere Lebensdauer bis zum Zerfall merklich kleiner als diese Zeit, so wird praktisch jedes Molekül, das einmal durch thermische Stöße genügend Schwingungsenergie erhalten hat, zerfallen und also zur Ausbeute der Reaktion beitragen. Dies ist bei gegebener Zerfallswahrscheinlichkeit immer der Fall für genügend niedrigen Druck. Die *Aktivierung der Moleküle erfolgt* durch thermische Stöße, d. h. *in einer bimolekularen Reaktion*. Da, wie gesagt, die Ausbeute der monomolekularen Reaktion gleich der Anzahl der aktivierten Moleküle ist, *verläuft die Reaktion scheinbar bimolekular*, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit sinkender Konzentration ab.

¹ Anmerkung bei der Korrektur. Nach JAKOWLEWA (siehe oben S. 251, Anm. 2) ist P_2 auch ein solcher Fall. Die beobachtete Prädissoziationsgrenze soll danach einer Dissoziation in ein normales und ein angeregtes P -Atom entsprechen.

Wenn dagegen die *mittlere Lebensdauer groß* ist gegenüber der Zeit zwischen zwei Stößen, wird der Zerfall in den meisten Fällen nicht stattfinden, sondern beim folgenden Stoß wird die im Molekül enthaltene Aktivierungsenergie zum Teil an ein anderes Molekül abgegeben werden. *Es zerfällt nur ein sehr geringer, ganz bestimmter Bruchteil der aktivierten Moleküle*, so daß das thermische Gleichgewicht nicht gestört wird wie im ersten Fall. Der Bruchteil, der zerfällt, ist nur abhängig von der strahlungslosen Übergangswahrscheinlichkeit und weitgehend unabhängig vom Druck bzw. der Konzentration, und zwar gerade so lange, wie die mittlere Lebensdauer als groß gegenüber der Zeit zwischen zwei Stößen zu betrachten ist. In diesem Fall verläuft also die *Reaktion wirklich monomolekular*, d. h. mit konstanter Geschwindigkeit. Natürlich ist diese konstante Geschwindigkeit selbst wiederum abhängig von der Temperatur, da die Zahl der aktivierten Moleküle abhängig von der Temperatur ist. Man hat also zu erwarten, daß in einem weiten Druckbereich oberhalb eines kritischen Druckes die Reaktionsgeschwindigkeit monomolekularer Reaktionen konstant ist, daß aber unterhalb dieses Druckes *dieselbe* Reaktion bimolekular verläuft. In der Tat ist das bei den meisten monomolekularen Zersetzungsreaktionen gefunden worden. Aus der Größe des kritischen Druckes kann man offenbar unmittelbar auf die mittlere Lebensdauer des aktivierten Moleküls bis zum strahlungslosen Zerfall schließen, d. h. auf die eigentliche Zerfallskonstante desselben.

Es wurde oben schon erwähnt, daß ein solcher monomolekularer Zerfall bei um so niedrigerer Temperatur mit merklicher Häufigkeit eintreten wird, je mehr Schwingungsfreiheitsgrade ein Molekül hat, denn um so größer ist im Mittel dann die gesamte Schwingungsenergie. Dementsprechend ist ein monomolekularer Zerfall nur bei ziemlich komplizierten Molekülen beobachtet worden (N_2O_5 , Azomethan usw.). Man vergleiche hierzu auch die oben (S. 229f) zitierten Arbeiten.

Aktivierung, Molekülbildung. Wenn das Molekül so viel Schwingungsenergie besitzt, wie rein energetisch zur Dissoziation notwendig ist, ist trotzdem unter Umständen die Zerfallswahrscheinlichkeit noch so klein, daß das so aktivierte Molekül praktisch stabil ist. Wie oben bei Fall I und III kann das daran liegen, daß noch ein mehr oder weniger hoher Potentialhügel zwischen stabilem und dissoziiertem Zustand liegt. Die *Aktivierungsenergie* (TRAUTZ) der Reaktion, die die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit bedingt (BOLTZMANN-Faktor), ist dann auch unter Berücksichtigung des quantenmechanischen Durchgangs durch den Potentialhügel merklich größer als die Dissoziationsenergie.

Bei dem inversen Vorgang der Bildung des betreffenden Moleküls aus den Teilen wird dann, trotzdem die Gesamtreaktion exotherm ist (Dissoziationswärme > 0) auch eine merkliche Aktivierungswärme vorhanden sein. Zu berücksichtigen ist aber auch hier der Durchgang durch den Potentialhügel. Es besteht eine endliche Wahrscheinlichkeit

dafür, daß die beiden Atomgruppen sich im *Zweierstoß* zu einem jedenfalls für kurze Zeiten stabilen Molekül zusammenlagern (Durchgang durch den Potentialhügel in umgekehrter Richtung wie oben). Damit das Molekül nicht wieder zerfällt, genügt es, daß die Energie bei späteren Stößen abgeführt wird. Es ist kein Dreierstoß zur Molekülbildung notwendig, wie etwa bei der H_2 -Bildung aus H -Atomen. Etwas ganz Ähnliches ist als Inversprozeß von Fall I und III zu erwarten. Zwei normale S - oder P -Atome z. B. können beim Zusammenstoß, wenn ihre potentielle Energie zunächst durch die Kurve a' von Abb. 15a, b oder c gegeben ist, strahlungslos in den „diskreten“ Zustand α übergehen, vorausgesetzt, daß ihre relative kinetische Energie in einem der diffusen Bereiche liegt. Von α aus kann dann ein Übergang unter Emission von Strahlung in den Grundzustand stattfinden. Das Resultat ist also auch hier eine *Molekülbildung im Zweierstoß* (vgl. hierzu auch BEUTLER u. RABINOWITSCH [11]). Eine solche Molekülbildung im Zweierstoß ist jedoch nicht möglich, wenn die beiden normalen Atome sich auf der Potentialkurve n einander nähern, was ebenso möglich ist. Welche Kurve der potentiellen Energie bei der Annäherung maßgebend ist, hängt ab von der zufälligen gegenseitigen Orientierung der Spin- und Bahndrehimpulsvektoren der Atome¹.

4. Störungen in Bandenspektren.

Es muß hier noch kurz eine Erscheinung in den Bandenspektren behandelt werden, die zwar äußerlich nichts mit der Prädissoziation zu tun hat (es handelt sich auch nicht um einen Dissoziationsvorgang), die aber doch mit ihr in enger Analogie steht. Es sind die „*Störungen*“ in Bandenspektren. In einer Folge von Linien in der Feinstruktur einer Bande (in einem Zweige der Bande) treten zuweilen Unregelmäßigkeiten, Störungen im glatten Verlauf auf, einzelne Linien weichen von der Formel, der alle anderen sehr genau folgen, erheblich ab. Eine solche Störung tritt an entsprechenden Stellen in allen Zweigen der Bande auf, was zeigt, daß diese Störung auf einer *Störung in der Folge der Rotationsniveaus* des oberen oder unteren Zustandes beruht. Außer diesen sogenannten Rotationsstörungen gibt es auch noch Schwingungsstörungen, d. h. Störungen im Verlauf der Schwingungsniveaus, wodurch die ganze Bande aus der normalen Lage verschoben ist.

Diese Störungen haben, wie KRONIG (73) gezeigt hat, zur Prädissoziation dieselbe Beziehung wie die HEISENBERGSche Resonanz zur Präionisation (s. o.). Auch hier handelt es sich um die gegenseitige Beeinflussung zweier gleich hoch liegender verschiedener Zustände im Molekül, nur daß jetzt beide dem diskreten Bereich angehören. Es tritt infolgedessen genau wie bei He infolge der Resonanz eine Termverschiebung

¹ Vgl. auch den Nachtrag (S. 280).

ein¹. Ein exaktes Zusammenfallen ist allerdings im Molekül nicht möglich, da es sich eben um Überlagerung zweier diskreter Termfolgen handelt und anders als beim *He*-Problem die beiden Zustände sich nicht durch die Vertauschung der Teilchen (Elektronen) unterscheiden. Es tritt aber, wie KRONIGS Rechnung zeigt, auch schon dann eine gegenseitige Beeinflussung² ein, wenn die einzelnen Niveaus nicht genau gleich hoch liegen. Die Größe der Beeinflussung ist umgekehrt proportional der Energiedifferenz. Ebenso wie bei der Prädissoziation genügt aber noch nicht die angenäherte Erfüllung der Energiebedingung, sondern es müssen noch gewisse *Auswahlregeln* für die beiden sich überlagernden Terme erfüllt sein, damit eine Störung eintritt, und zwar sind dies genau dieselben wie bei der Prädissoziation ($\Delta J = 0$, $\Delta S = 0$, $\Delta A = 0$, ± 1 , Symmetrie). Daraus folgt, daß nicht etwa die Rotationszustände zweier verschiedener Schwingungsniveaus ein und desselben Elektronenzustandes sich stören können, auch wenn zufällig zwei Rotationsniveaus derselben nahe zusammenfallen.

Hat man dagegen bei ungefähr gleicher Energie zwei Schwingungsniveaus zweier *verschiedener* Elektronenzustände, so können unter Umständen Rotationsniveaus mit gleichem J einander nahekomen, wie es in Abb. 19a gezeichnet ist. Die Störung wird um so größer, je kleiner der Abstand entsprechender Niveaus ist. Man erhält also, wenn sich die Störung in einer Termverschiebung äußert, eine resonanzartige Kurve für die Lage der Rotationsniveaus (s. Abb. 19b) und entsprechend Störungen in den Linienfolgen (Zweigen) der Bande. Störungen solcher Art sind von DIECKE (19) bei He_2 und von ROSENTHAL u. JENKINS (107) bei

¹ Auch bei der Prädissoziation ergibt sich ja diese Verschiebung, nur äußert sie sich, da der eine Term kontinuierlich ist, in einem Diffuswerden der Linien.

² Die „gegenseitige Beeinflussung der beiden Zustände“ ist auch hier ebenso wie oben beim AUGER-Effekt als eine genäherte Ausdrucksweise zu betrachten, die nur für ein vereinfachtes *Modell* des Moleküls gilt. *Im wirklichen Molekül*, aus der *exakten* Wellengleichung ergeben sich ganz bestimmte Energieniveaus, bei denen von einer gegenseitigen Störung nicht mehr die Rede sein kann. Praktisch muß man aber immer von einer genäherten Wellengleichung ausgehen, aus der sich eine Reihe von Gruppen normaler Rotations- bzw. Schwingungsfolgen mit zugehörigen Eigenfunktionen ergeben. Jede der wahren Eigenfunktionen kann man in eine Reihe nach sämtlichen genäherten Eigenfunktionen entwickeln. Daher hängen auch die wahren Eigenwerte bzw. Terme im Prinzip von sämtlichen genäherten Eigenwerten ab. In der Regel sind sie aber nahezu identisch mit einem dieser genäherten Eigenwerte. Die anderen bedingen nur eine meist sehr kleine Korrektur. Nur in dem Fall, wo ein zweiter genäherter Eigenwert sehr nahe bei dem erstgenannten liegt, ergibt sich eine größere Korrektur oder, anders ausgedrückt, „eine Störung“ des genäherten Wertes. Das entspricht genau dem Fall der Resonanz bei einer von außen wirkenden Störung für jeden Schwingungsvorgang. Je näher die Frequenz der von außen wirkenden Störung mit der Eigenfrequenz des Systems übereinstimmt, um so größer ist die „Störung“ der Frequenz.

CN^+ gefunden worden. Die Störungen können sich auch in einer anomalen Aufspaltung der Dubletts, aus denen die Linien unter Umständen bestehen, oder in anomaler Intensität² und dergleichen äußern.

Diese Störungen werden in geringer Größe auch unabhängig vom FRANCKschen Prinzip auftreten. Es leuchtet aber ohne weiteres ein, daß, wenn der Übergang aus einem in den anderen Schwingungs- bzw. Rotationszustand ohne große Änderung von Ort und Impuls der Kerne stattfinden könnte, die Störung besonders groß sein wird, worauf HULTHÉN (63) hingewiesen hat (vgl. auch WEIZEL [122]). Zwar tritt auch dann quantentheoretisch der Übergang selbst nicht ein, da ja hier, anders als

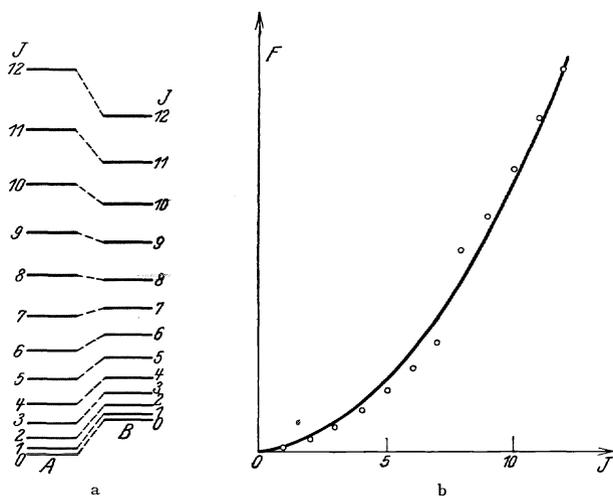


Abb. 19. a Zwei sich überlagernde Rotationstermfolgen zweier verschiedener Elektronenzustände (A und B); b Lage der Rotationsniveaus von A infolge der Störung durch B nach KRONIG.

bei der Prädissoziation niemals die Energiebedingung exakt erfüllt sein kann, aber das Element der Störungsmatrix wird sehr groß werden und dementsprechend die Termverschiebung. Wie bei der Prädissoziation ist das dann der Fall, wenn die Potentialkurven sich schneiden. Nur schneiden sie sich jetzt im diskontinuierlichen Teil (s. Abb. 20). Die Störung wird jetzt, wenn die KRONIGSchen Auswahlregeln erfüllt sind, so groß sein, daß in der Nähe des Schnittpunktes *die ganzen Schwingungsniveaus verschoben* sind. Diese Beeinflussung kann unter Umständen so stark sein, daß im wirklichen Molekül gar kein Schnitt der Potentialkurven mehr stattfindet³, bzw. daß es nicht mehr sicher ist, wie die Zuordnung zu erfolgen hat, ob A mit B und C mit D oder A mit D und C mit B zu verbinden ist (s. Abb. 20).

¹ Vgl. auch M. FASSBENDER, Z. f. Phys. **30**, 73 (1924) bei N_2^+ .

² Vgl. P. LINDAU, Z. f. Phys. **26**, 343 (1924).

³ Vgl. hierzu auch die Arbeiten von v. NEUMANN u. WIGNER (88a) und WEIZEL (122).

Solche starken Schwingungsstörungen treten insbesondere auch im Fall Ib der Prädissoziation auf (s. o.), wo ebenfalls der Schnitt der Potentialkurve α und α' im diskreten Gebiet erfolgt, wie z. B. bei P_2 . Aber auch in den anderen Fällen a, c, d sind starke Störungen zu erwarten und z. B. im Falle des S_2 auch von CHRISTY u. NAUDÉ (17) beobachtet worden. Außer starken Schwingungsstörungen (Abweichungen von der normalen Formel bis zu 18 cm^{-1}) unterhalb der Prädissoziationsstelle, die von einem anderen als dem die Prädissoziation hervorrufenden Term herrühren müssen¹, da Fall Ic vorliegt (s. o.), sind auch diffuse Niveaus in ihrer Lage stark gestört, was offenbar mit dem Schnitt der Potentialkurven und der daher rührenden Verzerrung derselben zusammenhängt. In Übereinstimmung damit sind die diffusen Niveaus alle etwas nach oben verschoben, während das letzte scharfe Niveau anormal nach unten verschoben ist.

Ferner hat GRUNDSTRÖM (32) bei den CaH -Banden eine starke Störung der Rotationsstruktur der bei niedrigem Druck abbrechenden Banden gefunden. Die $\Delta_2 F(J)$ -Kurven des oberen Zustandes, die bei normalen Banden Gerade oder schwach nach unten gekrümmte Kurven sind, haben hier einen plötzlichen Knick².

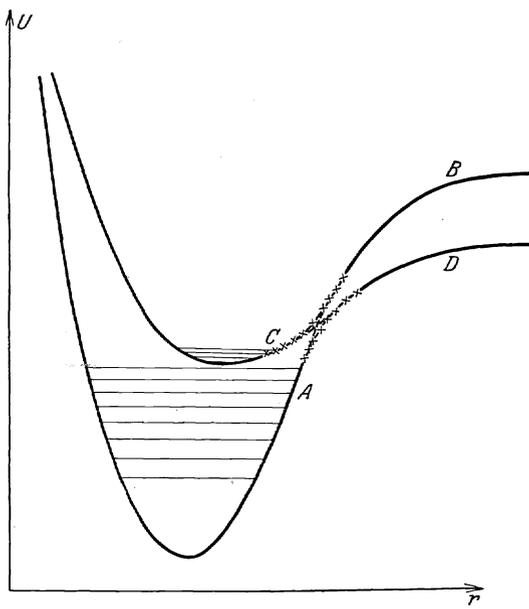


Abb. 20. Entstehung von Schwingungsstörungen durch Überschneiden von Potentialkurven nach WEIZEL (122).

¹ Da der 3H_u -Term der einzige ist, für den die Auswahlregeln erfüllt sind, muß auch hier Interkombination vorliegen (s. o. S. 246, Anm. 1).

² Diese starke Störung bewirkt, daß der Abstand der Linien des R -Zweiges kurz vor der Abbruchstelle bei niedrigem Druck einen maximalen Wert hat und dann wieder abnimmt, während er ja bei normalen Banden dauernd zunimmt. Diese Tatsache wurde früher von FRANCK u. SPONER (28) als Zeichen dafür angesehen, daß das Molekül in diesem Zustand mechanisch instabil wird (vgl. auch LUDLOFF [78]). Wie man jetzt sieht, steht dies nur in einem sehr indirekten Zusammenhang mit der Tatsache des Abbrechens. Möglich ist ein solches Maximum des Linienabstandes auch in anderen geeigneten Fällen, wo von Prädissoziation oder Instabilität gar keine Rede sein kann (vgl. z. B. WATSON [120]).

Es ist hier nicht der Ort, die verschiedenen beobachteten Fälle von Störungen im einzelnen zu diskutieren¹. Es kam hier nur darauf an, den Zusammenhang mit der Prädissoziation klarzulegen.

IV. Andere diffuse Molekülspektren.

Außer den im vorhergehenden Abschnitt behandelten Prädissoziationsspektren gibt es, wie schon in Kapitel I erwähnt, noch einen anderen Typus von diffusen Bandenspektren, der ebenso wie die Prädissoziationsspektren *prinzipiell diffus* ist und nicht etwa eine infolge großen Trägheitsmomentes unaufgelöste Feinstruktur hat (s. Abb. 3 u. 4). Dies und die Tatsache, daß er mit Dissoziationsvorgängen der Moleküle in Zusammenhang steht und in einigen Fällen Mittel an die Hand gibt, Dissoziationswärmen zu bestimmen, hat er mit den Prädissoziationsspektren gemeinsam und deshalb soll er hier ebenfalls behandelt werden. Wie früher erwähnt, unterscheiden sich die hier zu behandelnden diffusen Banden äußerlich von den Prädissoziationsspektren dadurch, daß es sich um symmetrische Intensitätsfluktuationen handelt, während die Prädissoziationsbanden meist unsymmetrisch sind². Außerdem treten sie sowohl in Absorption als auch in Emission auf. Die Unterteilung dieses Typus erfolgt wie bei der Prädissoziation am besten nach theoretischen Gesichtspunkten, da nur, wenn die theoretische Deutung feststeht, die Möglichkeit unaufgelöster Feinstruktur ausgeschlossen werden kann.

1. Diffuse Banden nach WINANS, SOMMERMEYER und KUHN.

Alle hier zu behandelnden Spektren haben gemeinsam, daß sie gedeutet werden als *Übergang zwischen einem Molekülzustand fester Bindung und einem solchen sehr lockerer Bindung*. Sie sind als ein Grenzfall der gewöhnlichen kontinuierlichen Spektren zu betrachten, die bei Kombination eines stabilen mit einem instabilen Term entstehen.

WINANS (129) hat wohl als erster die zum Teil von ihm selbst und zum Teil schon vorher von MOHLER u. MOORE (84) im Absorptionsspektrum von Cd_2 , Zn_2 und $HgCd$ -Dampf bei hohem Druck beobachteten Fluktuationen so gedeutet. Kurz darauf hat SOMMERMEYER (110) die an den langwelligen Grenzen der Alkalihalogenide auftretenden diffusen Banden ähnlich gedeutet und schließlich hat KUHN (75) diese und

¹ Völlig unerklärt ist bisher die von BIRGE u. JEPPESEN (11a) gefundene Tatsache, daß das unterste Schwingungsniveau von H_2 gestört ist, d. h. nicht an der Stelle liegt, die sich durch Extrapolation der höheren Schwingungsquanten ergibt. Die obige Erklärung ist hier natürlich nicht möglich, da außer dem Grundzustand kein so tief liegender Zustand vorhanden ist, der störend wirken könnte.

² Aber nicht immer, H_2CO z. B. hat symmetrische Prädissoziationsbanden.

andere Fälle zusammenfassend und in verbesserter und verallgemeinerter Form theoretisch behandelt. In allen Fällen beruht die Deutung ganz wesentlich auf einer *konsequenten Anwendung des FRANCKschen Prinzips*.

Absorption von stabilem unterem Zustand zu locker gebundenem oberem Zustand. Charakteristisch für die Banden der Alkalihalogenide von SOMMERMEYER und für ähnliche Banden des *TIJ* ist, daß ihr Abstand nach langen Wellen zu abnimmt. Daraus folgt, daß sie nicht eine der üblichen Absorptionsbandenfolgen sein können, die Übergängen zu verschiedenen Schwingungszuständen des oberen Zustandes entsprechen. Es kann sich also auch nicht um Prädissoziation handeln. Nimmt man aber mit SOMMERMEYER (110) und KUHN (75) an, daß diese Banden und das anschließende Kontinuum einem Übergang zwischen Elektronen-

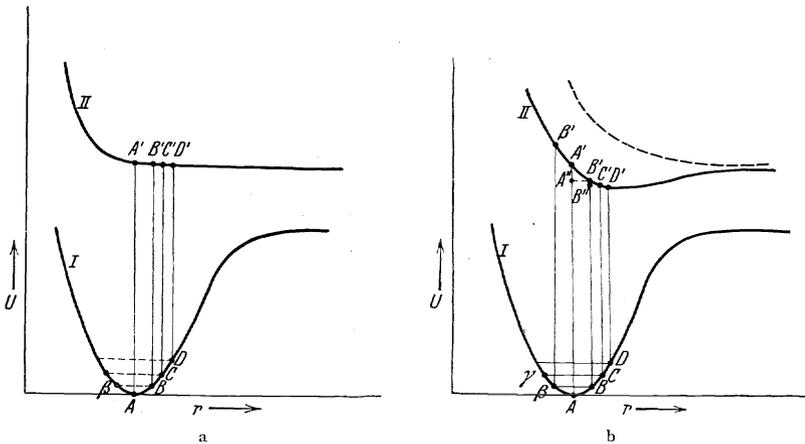


Abb. 21. Potentialkurven zur Deutung diffuser Banden nach KUHN (75). (Fest gebundener unterer Zustand, locker gebundener oberer Zustand.)

zuständen mit Potentialkurven wie in Abb. 21a oder b entsprechen, so ergibt sich in einfacher Weise eine Erklärung für die beobachteten Erscheinungen.

Bei der *hohen Temperatur*, bei der diese *Absorptionsspektren* beobachtet werden, sind nämlich *im unteren Zustand eine ganze Reihe von Schwingungsquanten angeregt*. Nach FRANCK finden dann vorzugsweise von den Umkehrpunkten $A, B, C, D, \dots \beta, \gamma \dots$ der Schwingungsbewegung aus Übergänge in die obere Potentialkurve statt. Wäre die obere Kurve an den senkrecht darüberliegenden Stellen sehr steil, wie es z. B. bei den Halogenen der Fall ist, so würde sich entsprechend der wellenmechanischen Breite des unteren Umkehrpunktes für jeden von diesen ein ausgedehntes kontinuierliches Spektrum ergeben. Je flacher nun die obere Potentialkurve wird, um so weniger ausgedehnt wird das Kontinuum. Ist die obere Kurve senkrecht oberhalb des Minimums der unteren horizontal wie in Abb. 21a, so wird das Kon-

tinuum für die rechten Umkehrpunkte zu einem ganz schmalen symmetrischen Bereich zusammenschrumpfen. Die Abstände dieser diffusen Banden geben dann offenbar direkt die Grundschantungsquanten des Moleküls. Der Abstand müßte nach Rot zu abnehmen, wie es tatsächlich beobachtet wird. Solche horizontalen oder nahezu horizontalen Potentialkurven im oberen Zustand scheinen vorzuliegen in den von SOMMERMEYER untersuchten Fällen der Alkalihalogenide. Die beobachteten Abstände der Banden stimmen mit den theoretischen Werten für die Grundschantungsquanten sehr gut überein (vgl. VAN LEEUWEN [77]). Die Frequenz der kurzwelligsten Bande, die dem Übergang vom schwingungslosen Grundzustand entspricht, gibt direkt die Dissoziationswärme des Halogenids in normale Atome.

Wenn die obere Potentialkurve (II) nicht horizontal, sondern schwach geneigt verläuft (Abb. 21b), wird man auch noch eine Folge von diffusen Banden beobachten, die jedoch breiter sein sollten, als im ersten Fall und deren Abstände außerdem viel stärker abnehmen als den Grundschantungsquanten entspricht, wie man unmittelbar aus der Abbildung erkennt, denn die Lage der Maxima ist gegeben durch die Strecken AA' , BB' usw. Der Unterschied gegen die Schwingungsquanten ist gegeben durch die Strecken $A'A''$, $B'B''$, $C'C''$ usw. Ein solcher Fall scheint bei TlI vorzuliegen (BUTKOW [16], KUHN [75]). Aus Fluoreszenzversuchen kennt man hier die Grundschantungsquanten ziemlich genau. Die Abstände der kurzwelligsten diffusen Absorptionsbanden sind viel größer und nähern sich erst allmählich (nach Rot zu) den Werten der Grundschantungsquanten¹. Man kann bei Annahme dieser Deutung umgekehrt aus den gemessenen Bandenabständen und den Grundschantungsquanten die Potentialkurve des oberen Zustandes konstruieren².

Das sich an diese Banden nach kurzen Wellen anschließende Kontinuum entsteht durch Übergänge von den linken Umkehrpunkten ($\beta, \gamma \dots$) des unteren Zustandes zum oberen Zustand, der hier schon viel steiler verläuft.

Übrigens muß die Potentialkurve des oberen Zustandes nicht unbedingt eine reine Abstoßungskurve sein. Es ist auch möglich, daß sie ein flaches Minimum hat, und zwar entweder bei großem Kernabstand, so daß der hier in Frage kommende Teil schon über der Asymptote liegt,

¹ Bei Nichtberücksichtigung dieses Umstandes würde man, wenn man schematisch durch Extrapolation dieser Abstände die Dissoziationswärme bestimmen wollte, einen ganz falschen Wert für dieselbe erhalten.

² KUHN hat dies quantitativ durchgeführt. Und zwar hat er nicht die klassischen Umkehrpunkte, sondern die breiten äußeren Maxima der Oszillatoreigenfunktionen dieser graphischen Bestimmung zugrunde gelegt. Genau genommen müßte man auch die anderen zwischenliegenden Maxima der Eigenfunktionen berücksichtigen. Sie sind, wie KUHN gezeigt hat, wahrscheinlich die Ursache von Unregelmäßigkeiten in den Abständen und der Intensitätsverteilung der diffusen Banden.

oder auch bei kleinerem Kernabstand in dem hier in Betracht kommenden Gebiet wie in Abb. 21b gezeichnet. Anstatt der vollkommen kontinuierlichen diffusen Banden würde man dann entsprechende Fluktuationen in den sehr eng aufeinanderfolgenden Banden haben (wegen der Flachheit der oberen Potentialkurve ist die Schwingungsfrequenz ω sehr klein¹⁾). Die oben erwähnten Fluktuationen des TU zeigen eine solche Feinstruktur.

KUHN hat ferner die theoretische Halbwertsbreite für diese diffusen Banden auf Grund der CONDONSchen exakten Formulierung des FRANCKschen Prinzips berechnet und größenordnungsmäßige Übereinstimmung mit den experimentellen Werten erhalten.

Absorption von locker gebundenem unterem Zustand zu stabilem oberem Zustand. Für die oben erwähnten diffusen Cd_2 - usw. Absorptionsbanden, die WINANS untersucht hat, ist sicher der untere Zustand sehr locker gebunden, (Polarisationsbindung) entsprechend der Tatsache, daß Cd einen 1S -Term als Grundzustand hat und im Dampfzustand für gewöhnlich wie Zn und Hg als einatomig angesehen wird. Die Dissoziationswärme dieses unteren Zustandes ist so klein, daß bei niedrigem Druck alle Moleküle dissoziiert sind. Nur bei hohem Druck wird man einen merklichen Bruchteil von undissoziierten Molekülen haben. Ein *angeregter Molekülzustand* der aus einem normalen und einem angeregten Atom besteht, kann jedoch eine beträchtliche Bindungsfestigkeit (Dissoziationswärme) besitzen, so daß man etwa die in Abb. 22 gezeichneten Potentialkurven hat. Aus diesen Potentialkurven ersieht man unter Berücksichtigung des FRANCKschen Prinzips, daß bei höherem Druck, wenn die Atome oft zusammenstoßen und sich im Gebiet d, e, f als Quasimoleküle (nach BORN u. FRANCK [14]) befinden, Übergänge in die obere Potentialkurve stattfinden, die auf der langwelligen Seite der bei niedrigem Druck allein vorhandenen Resonanzlinie des Cd -Atoms (ak) sich befinden. Findet der Übergang in den diskreten Teil der oberen Potentialkurve statt, so wird man wegen der Flachheit der unteren Potentialkurve aus genau denselben Gründen wie oben einzelne schmale kontinuierliche Absorptionsbereiche beobachten, wie sie tatsächlich gefunden wurden. Der Abstand

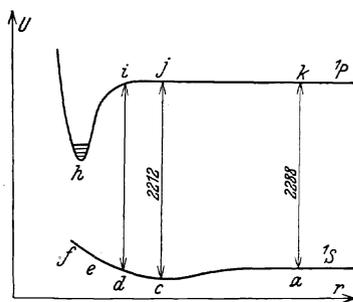


Abb. 22. Potentialkurven zur Deutung diffuser Banden nach WINANS (129). (Locker gebundener unterer, festgebundener oberer Zustand.)

jedoch eine beträchtliche Bindungsfestigkeit (Dissoziationswärme) besitzen, so daß man etwa die in Abb. 22 gezeichneten Potentialkurven hat. Aus diesen Potentialkurven ersieht man unter Berücksichtigung des FRANCKschen Prinzips, daß bei höherem Druck, wenn die Atome oft zusammenstoßen und sich im Gebiet d, e, f als Quasimoleküle (nach BORN u. FRANCK [14]) befinden, Übergänge in die obere Potentialkurve stattfinden, die auf der langwelligen Seite der bei niedrigem Druck allein vorhandenen Resonanzlinie des Cd -Atoms (ak) sich befinden. Findet der Übergang in den diskreten Teil der oberen Potentialkurve statt, so wird man wegen der Flachheit der unteren Potentialkurve aus genau denselben Gründen wie oben einzelne schmale kontinuierliche Absorptionsbereiche beobachten, wie sie tatsächlich gefunden wurden. Der Abstand

¹ Die einzelnen Maxima dieser Fluktuationen sind also nicht etwa einzelne Banden, sondern Fluktuationen in der Intensitätsverteilung dieser Banden. Da ihre Entstehungsweise genau dieselbe ist wie die der rein kontinuierlichen Fluktuationen, waren sie hier auch mit zu behandeln.

dieser diffusen Banden nimmt nach langen Wellen zu im Gegensatz zu den oben behandelten diffusen Banden. Trotz dieser Ähnlichkeit mit den diffusen Prädissoziationsbanden dürfte die obige WINANSSche Erklärung doch die richtige sein. Dem Übergang vom *Minimum* der unteren Potentialkurve entspricht bei der gezeichneten Lage eine Wellenlänge, die etwas größere Frequenz hat als die Resonanzlinie. Bei tiefer Temperatur erscheint nur diese Bande (*cj*) außer der Resonanzlinie. Bei höherer Temperatur dehnt sich die Resonanzlinie nach beiden Seiten kontinuierlich aus, nach kurzen Wellen aber nur bis zu der genannten Bande. Der Abstand dieser Bande von der Resonanzlinie ist direkt die *Dissoziationsarbeit* des Cd_2 -Moleküls im Grundzustand. Sie ist 0,2 Volt. Analog ist es bei Zn_2 und Hg_2^* .

Ein Absorptionsspektrum von ganz derselben Art, wenn auch ohne diffuse Banden, ist von McLENNAN u. TURNBULL (79) (vgl. dazu FRANCK [26]) in gasförmigem Xenon bei hohem Druck beobachtet worden.

Diffuse Banden in Emission. Beide soeben besprochenen Arten von diffusen Molekülspektren treten auch in Emission auf, und zwar sind gerade die besprochenen Beispiele auch in Emission beobachtet worden. Es handelt sich also genau um den umgekehrten Vorgang. Die von SOMMERMEYER in Absorption gefundenen diffusen Alkalihalogenidbanden sind von BEUTLER u. JOSEPHY (10) im Leuchten von Alkalihalogenidflammen gefunden worden. Die obere Potentialkurve entspricht ja in diesem Fall der Dissoziation in normale Atome, während der Grundzustand in Ionen dissoziiert¹ (Ionenmolekül nach FRANCK, s. SPONER [111]). Wenn zwei Atome zusammentreffen, so tun sie dies auf der oberen flachen Potentialkurve und können dann *unter Emission der diffusen Banden* in die verschiedenen Schwingungszustände des unteren Elektronenzustandes übergehen.

WINANS selbst hat auch die Umkehrung der von ihm bei Cd_2 beobachteten Absorptionsbanden in einer elektrodenlosen Ringentladung beobachtet. Durch Elektronenstoß werden die verschiedenen Schwingungsniveaus des oberen Elektronenzustandes angeregt und von diesem aus findet jetzt unter Emission von Strahlung ein Übergang in den flachen Teil der unteren Potentialkurve unter gleichzeitiger Dissoziation des Moleküls statt. KUHN hat die von STEUBING (115) gefundene *Fluores-*

* Anmerkung bei der Korrektur: KUHN hat kürzlich Bedenken gegen diese Art der Bestimmung von Dissoziationswärmen geäußert (private Mitteilung). Er weist darauf hin, daß es schwer verständlich ist, daß die obere Potentialkurve der obigen Abb. 22 für Kernabstände, die dem Minimum der unteren entsprechen, noch horizontal verläuft, da doch die VAN DER WAALSSchen Kräfte, auf denen das Ganze untere Minimum beruht, auch zwischen einem normalen und einem angeregten Atom in ungefähr gleicher Größe wirken müssen.

¹ Die Asymptote des Grundzustandes liegt hier anders als in Abb. 21 a *höher* als die des oberen Zustandes.

zenzbande des Hg_2 in derselben Weise gedeutet. Die Abstände dieser Emissionsbanden nehmen nach kurzen Wellen zu ab¹ wie bei gewöhnlichen Absorptionsserien, aber viel stärker als der Abnahme der Schwingungsquanten des oberen Zustandes entspricht. Die *Divergenz der Banden nach langen Wellen* ist sehr auffällig, kann aber, wie KUHN (75) hervorhebt, nicht wie MROZOWSKI (85) es getan hat, als Konvergenz der Schwingungsquanten des oberen Zustandes gedeutet werden. Der erste Abstand 590 cm^{-1} ist ein unmöglicher Wert für das Schwingungsquant eines so schweren Moleküls wie Hg_2 . Die wahre Konvergenz der Banden entspricht der Dissoziation in Hg^1S und Hg^1P und nicht, wie MROZOWSKI angenommen hat, in Hg^1S und Hg^3P_1 . MROZOWSKI hat daraus einen viel zu hohen Wert für die Dissoziationswärme des Hg_2 im Normalzustand abgeleitet.

Man sieht wiederum, daß man bei richtiger Deutung zu brauchbaren Aussagen über Dissoziationsprodukte und Dissoziationswärmen gelangt.

2. CONDONSche Beugungsbanden.

Bei der wellenmechanischen Deutung des FRANCKschen Prinzips ist CONDON (18) zur Vorhersage einer ganz anderen Art von diffusen Banden gelangt, die hier auch noch zu behandeln sind, da sie *prinzipiell diffus* sein sollen. Sie stehen in engem Zusammenhang mit den vorher behandelten diffusen Banden, insofern als sie eine *diffuse Feinstruktur dieser Banden* darstellen. Die Ursache derselben ist jedoch ganz verschieden. Nach CONDON (18) soll *diese Feinstruktur eine Folge der Welleneigenschaften der Materie*, ein Beugungseffekt im Molekül sein.

Wir betrachten den Übergang zwischen zwei Elektronenzuständen eines Moleküls, die Potentialkurven ähnlich denen von Abb. 22 haben, und zwar betrachten wir den Übergang vom schwingungslosen bzw. mit einem halben Quant schwingenden oberen Zustand in das Kontinuum des unteren. Das entspricht also genau einer diffusen Bande im obigen Sinne. Die Übergangswahrscheinlichkeit hängt, wie schon mehrfach erwähnt wurde, von dem Integral über das Produkt der oberen und unteren Eigenfunktion ab. Die Eigenfunktion des oberen Zustandes ist eine einfache Glockenkurve (s. Abb. 13b, S. 238). Der kontinuierliche Bereich des unteren Zustandes hat, abgesehen von dem Bereich in der Nähe des Umkehrpunktes, eine einfache Sinuskurve als Eigenfunktion (s. Abb. 13b). Nach CONDON (18) handelt es sich um eine stehende Welle. Die Wellenlänge ist um so kleiner, je höher das betrachtete (kontinuierliche) Niveau über der Dissoziationsgrenze liegt. Nur zu denjenigen unmittelbar über der Grenze liegenden Niveaus, für die diese Wellenlänge mit der Breite der Eigenfunktion des oberen Zustandes vergleichbar ist, sind Übergänge möglich, da nur dann das Integral über das Produkt der beiden

¹ Bei den gewöhnlichen Fluoreszenzserien ist es ja gerade umgekehrt.

Eigenfunktionen nicht verschwindet. Das gibt die diffuse Bande. Man sieht nun aber weiter, daß je nach der Lage dieser unteren Eigenfunktion, je nachdem ob ein Schwingungsbauch oder ein Knoten unter der oberen Eigenfunktion liegt, man in diesem Bereich Werte für die Übergangswahrscheinlichkeit erhalten wird, die zwischen 0 und einem maximalen Wert schwanken. Man sieht, daß infolge der Abnahme der Wellenlänge sich die Bäuche und Knoten mit zunehmender Energie unter der oberen Eigenfunktion hinwegschieben, daß also die Übergangswahrscheinlichkeit, aufgetragen in Abhängigkeit von dieser Translationsenergie, d. h. aber auch von der Frequenz im Spektrum, Maxima und Minima hat. *Die diffuse Bande hat also eine diffuse Feinstruktur.* Die Bande, die vom ersten Schwingungsniveau des oberen Zustandes ausgeht, wird, da die Eigenfunktion ausgedehnter ist, diese diffuse Feinstruktur schon nicht mehr oder nicht mehr so deutlich zeigen.

CONDON hat als *Beispiel* zwei diffuse Banden des Hg_2 , die von RAYLEIGH (100) gefunden sind, angegeben. Sie liegen bei 2476 und bei 2469 AE. Die erste hat eine sehr auffällige diffuse Feinstruktur (s. Abb. 4), die zweite nicht. CONDON nimmt an, daß die Feinstruktur der ersten sich in der oben erläuterten Weise durch Interferenz der DE BROGLIEschen Wellen ergibt und hat gezeigt, daß die Abstände der Maxima in Übereinstimmung mit dieser Annahme sind. In Übereinstimmung damit ist ferner das Vorhandensein der diffusen Bande 2469 AE. Als gesichert ist diese Deutung trotzdem noch nicht zu betrachten.

OLDENBERG (91) hat bekanntlich in Quecksilber-Edelgasgemischen in Fluoreszenz anschließend an die Linie 2537 AE schwache Banden gefunden, die er unter der Annahme deutete, daß normales und angeregtes Hg mit dem Edelgas ein wenn auch sehr locker gebundenes Molekül mit diskreten Schwingungszuständen bildet. Er hat aber auch auf die Möglichkeit hingewiesen, daß diese Banden als CONDONSche Beugungsbanden in der obigen Weise zu deuten sind. Wie bei diesen verlangt, handelt es sich auch hier im ganzen um eine diffuse Bande mit diffuser Feinstruktur. Man müßte dann annehmen, daß angeregtes Hg mit dem Edelgas ein Molekül bildet, während normale Atome eine reine Abstoßungspotentialkurve haben.

Es ist abzuwarten, ob weitere Beispiele hierfür gefunden werden können oder ob auf anderem Wege die Deutung der Hg_2 - und Hg -Edelgasbanden gestützt werden kann.

Verschiedentlich sind auch Zweifel an der Möglichkeit oder Beobachtbarkeit dieser Beugungserscheinung geäußert worden. Es fragt sich, ob wirklich die Eigenfunktion im kontinuierlichen Bereich eine stehende Welle ist und ob, auch wenn das der Fall ist, nicht die Molekülrotation die Erscheinung un beobachtbar macht (vgl. KUHN [75]). Doch selbst wenn sich diese Zweifel bewahrheiten sollten, scheint die CONDONSche Deutung doch interessant genug, hier erwähnt worden zu sein.

V. Zusammenstellung der experimentellen Ergebnisse.

1. Zweiatomige Moleküle.

Wie aus den obigen Ausführungen hervorgeht, sind die bei den zweiatomigen Molekülen beobachteten Fälle von diffusen Bandenspektren bzw. von Abbrechen der Banden in viel weitgehendem Maße theoretisch geklärt, als dies bei den mehratomigen Molekülen der Fall ist.

Metallmoleküle. Bei den Metallmolekülen (Kolonne 1—3 des periodischen Systems) sind bisher nur diffuse Banden der in Kapitel IV besprochenen Art gefunden und gedeutet worden, in Absorption bei Zn_2 , Cd_2 , Hg_2 , $ZnHg$ und $CdHg$, in Emission bei denselben Molekülen und außerdem bei Mg_2 . In Tabelle 2 sind die aus den diffusen Spektren ermittelten Dissoziationswärmen sowie die wichtigste Literatur über dieselben zusammengestellt.

Tabelle 2. Dissoziationswärmen der Metallmoleküle und Literatur über ihre diffusen Banden.

Molekül	Dissoziationswärme		Literatur
	aus diffusen Banden	aus anderen Daten	
Zn_2	0,24—0,29 V		WINANS (129), HAMADA (35), MROZOWSKI (85), KUHN (75).
Cd_2	0,20—0,24 V		WINANS (129, 131), HAMADA (35), MROZOWSKI (85), KUHN (75), MOHLER und MOORE (84).
Hg_2	0,07—0,15 V	0,05 V	WINANS (132), HAMADA (35), MROZOWSKI (85), KUHN (75), STEUBING (115), RAYLEIGH (98 bis 100), KAPUSCINSKI und JABLONSKI (68).
Mg_2	0,30		HAMADA (35).
$Hg Cd$			WINANS (129).
$Hg Zn$			WINANS (130).

Zu erwähnen sind hier auch noch die von BARRATT (5) in Gemischen von Alkalidämpfen unter sich und mit Mg , Zn , Cd und Hg gefundenen diffusen Banden, die im Gegensatz zu den oben behandelten meist isoliert auftreten, auf der langwelligen Seite eine ziemlich scharfe Kante haben und nach kurzen Wellen allmählich abfallen, eventuell mit anschließendem ausgedehnterem Kontinuum. Ihre Breite ist 20—30 AE. Da gleichzeitig Banden mit Feinstruktur beobachtet werden, dürfte es sich bei den diffusen Banden nicht um unaufgelöste Feinstruktur handeln. Zu erklären sind sie sehr wahrscheinlich ebenso wie die SOMMERMEYERschen Banden der Alkalihalogenide (s. o.), nur daß hier die Potentialkurve (Abb. 21) des unteren Zustandes sehr viel flacher ist, so daß nur eine Bande statt der Serie auftritt¹. Durch geeignete Lage der oberen

¹ Außerdem ist auch die Temperatur und damit die Häufigkeit höher angeregter Schwingungszustände des Grundzustandes in diesem Fall geringer.

Potentialkurve, die jetzt einer Dissoziation in ein normales Atom und ein angeregtes Alkali entspricht, läßt sich auch verstehen, warum die Banden eine scharfe langwellige Grenze haben. Bei den Verbindungen von *Cd* mit den Alkalien ergibt sich auf diese Weise eine Dissoziationswärme des unteren Zustandes von etwa 1 Volt. Im einzelnen bedürfen diese Banden jedoch noch einer genaueren Diskussion.

Prädissoziation ist bei den Metallen bisher in keinem Fall, auch nicht bei den Alkalimolekülen, die ja diskrete scharfe Banden haben, festgestellt worden.¹

Metalloidmoleküle. Im Gegensatz zu den schwach gebundenen Metallmolekülen zeigen die Moleküle der Elemente der 5.—7. Kolonne des periodischen Systems, mit Ausnahme des J_2 keine diffusen Spektren der in Kapitel IV beschriebenen Art. Bei J_2 hat OLDENBERG (90) eine diffuse Bandenreihe gefunden, die KUHN (75) gedeutet hat. Sie zeigt eine ausgesprochene Pseudokonvergenz.

Mehrere dieser Metalloidmoleküle zeigen dagegen Prädissoziationserscheinungen, und zwar N_2 , P_2 , S_2 und JCl . Die sie betreffenden Daten sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Die Prädissoziation der ersteren drei Moleküle ist in den früheren Kapiteln schon behandelt worden (s. S. 209, 226, 229, 242f, 249, 251, 263). Nachgetragen sei hier nur, daß die von ROSEN (106) in Schwefeldampf im langwelligen Gebiet (wo eine Dissoziation ausgeschlossen ist) gefundenen diffusen Banden nach D'OR (94) nicht dem S_2 , sondern S_3 oder S_4 zuzuschreiben sind. JCl ist von GIBSON u. RICE (31) untersucht worden. Es zeigt zwei Bandensysteme. Der obere Zustand des einen dissoziiert in $J + Cl^*$, der des anderen in $Cl + J^*$. Die Banden des zweiten Systems werden diffus an der Stelle, wo die Konvergenzstelle des ersten erreicht ist. Daraus folgt nicht notwendig, wie GIBSON u. RICE annehmen, daß die Prädissoziation direkt in den ersten Zustand stattfindet. Es handelt sich vielmehr wahrscheinlich um eine Prädissoziation in einen der instabilen Zustände, die sich außerdem aus $Cl^*(^2P_{1/2})$ und J ergeben.

Metallhalogenide. Von den zweiatomigen Verbindungen von Metallen mit Metalloiden sind bisher nur bei den Halogeniden diffuse Spektren gefunden worden, die anscheinend alle von der WINANS-SOMMERMEYER-KUHNSchen Art sind. Gedeutet sind im einzelnen die der Alkali-, Silber- und Thalliumhalogenide. Die entsprechenden Daten sind in der Tabelle 4 zusammengestellt². Außerdem sind die von WIELAND (127) bei den *Hg*-, *Cd*- und *Zn*-Halogeniden gefundenen diffusen Spektren zu

¹ Wegen ihrer verhältnismäßig kleinen Dissoziationswärme ist ja auch das Schneiden von Potentialkurven verschiedener Elektronenzustände kaum zu erwarten.

² Von $AgCl$ und $TlBr$, wo ebenfalls Fluktuationen gefunden sind (vgl. KUHN [75]), sind genauere Daten nicht bekannt.

Tabelle 3. Prädissoziation der zweiatomigen Metalloiddmoleküle.

Molekül	Banden, in denen die Prädissoziation auftritt	Prädissoziationsgrenze	Fall	Strahlungsloser Übergang	Dissoziationsprodukte	D	Literatur
N_2	${}^3\Pi \rightarrow {}^3\Pi$ 2. positive Gruppe	Abbrechen der Rotationsstruktur der Banden mit $v' = 4^1, E^2$	III?	${}^3\Pi \rightarrow {}^3\Pi?$			HERZBERG (53).
P_2	${}^1\Sigma^+ \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$ ${}^1\Sigma_g^+ =$ Grundzustand	Abbrechen der Rotationsstruktur der Banden mit $v' = 11$ und $v' = 10$ bei $J = 30$ bzw. $J = 55$ E	I(a) od. b	${}^1\Sigma^+ \rightarrow {}^3\Sigma_u^+$	${}^4S + {}^4S$ normale Atome od. ${}^4S + {}^2D$		HERZBERG (56, 56a).
S_2	${}^3\Sigma_u^- \leftrightarrow {}^3\Sigma_g^-$ ${}^3\Sigma_g^- =$ Grundzustand	1) Diffuswerden in A von $v' = 10$ an bei λ 2799,13 in E Abbrechen 2) Diffus werden in A von $v' = 16$ an bei λ 2615 in E Banden nicht vorhanden	Ic	${}^3\Sigma_u^- \rightarrow {}^3\Pi_u?$	${}^3P + {}^3P$	$< 4,45 \text{ V.}^4$	HENRI und TEVES (49), ROSEN (106), HERZBERG (52), VAN IDEKINGE (66), HUBER (59), ASUNDI (5)
JCl	2. System von Absorptionsbanden	Diffuswerden in A bei λ 5730	Id	${}^3\Sigma_u^- \rightarrow {}^3\Pi_u$	${}^3P + {}^3P$	—	D'OR (94), CHRISTY und NAUDÉ (17).
			I(c)	?	$J({}^2P_2) + C({}^2P_1)$	$< 2,15 \text{ V.}^4$	GIBSON und RICE (31).

¹ Eine genauere Untersuchung fehlt hier noch.

² A bedeutet in Absorption, E in Emission.

³ Dies ist die Wellenlänge der Kante der 9-0-Bande, die noch scharf ist. Die sich daran nach kürzeren Wellen anschließenden höheren Rotationslinien der 10-0-Bande (die Banden sind nach Rot abschattiert) sind schon diffus. Da die Rotationslinien der 9-0-Bande alle scharf sind, ist der Energiewert der Grenze etwas höher als der Wellenlänge 2799,1 AE entspricht, nämlich etwa $36\,000 \text{ cm}^{-1}$ (vgl. die oben angegebene Dissoziationswärme) statt $35\,713 \text{ cm}^{-1}$ (vgl. CHRISTY und NAUDÉ [17]).

⁴ Das Zeichen < bedeutet hier, daß der Wert noch um ein geringes (etwa 0,1 Volt) kleiner sein kann. CHRISTY und NAUDÉ geben allerdings bei S_2 eine mögliche Fehlergrenze von nur $\pm 0,01$ Volt an. Auf Grund des früher Gesagten (S. 244 u. 251) ist jedoch klar, daß unter Umständen doch die Dissoziationsgrenze noch etwas tiefer liegen kann als die Prädissoziationsgrenze, auch in diesem Fall.

erwähnen, für die eine ins einzelne gehenden Erklärung allerdings noch fehlt.

Hydride. Bei den zweiatomigen Hydriden der Metalloide ist bisher nur in einem Fall, nämlich HBr , ein diffuses Spektrum gefunden worden. Es ist sehr ausgedehnt und erstreckt sich von Grün bis etwa 2500 ÅE. Es wird von WEIZEL, WOLFF u. BINKELE (123) gedeutet analog den diffusen Hg_2 -Banden nach KUHN (s. o.).

Bei den Metallhydriden dagegen sind eine ganze Reihe von Fällen des Abbrechens der Banden bzw. Diffuswerdens der Rotationslinien (Prädissoziation) bekannt geworden. Zum Teil sind diese Fälle schon oben ausführlich behandelt. Die experimentellen Daten sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Die meisten der beobachteten Fälle sind Hydride der Metalle der zweiten Kolonne des periodischen Systems. Bei den Hydriden der ersten Kolonne ist kein solcher Fall beobachtet, während von der dritten Kolonne bisher nur der Fall des AlH vorliegt (s. S. 227 u. 228).

Bei den Hydriden von Hg und Cd ¹, deren Dissoziationswärme im Grundzustand sehr klein ist, liegt sicher Fall III, Prädissoziation durch Rotation vor. Hier ist es der untere Zustand, der zerfällt. Da es der

¹ Über das Abbrechen bei CdH findet sich nur eine kurze Notiz bei EYMERS (22).

Tabelle 4. Diffuse Spektren zweiatomiger Metallhalogenide.

Molekül	Lage des diffusen Spektrums	Größter Abstand aufeinanderfolgender Banden	Deutung	Dissoziationsarbeit in normale Atome		Literatur	
				spektroskopisch Volt	chemisch kcal/mol		
CsJ	bis 27 166 cm^{-1}	140 cm^{-1}	Unterer Zustand fest gebunden (Ionenbindung). Oberer Zustand horizontale Potentialkurve (Abb. 21 a). Dissoziation in normale Atome	3,35	74	SOMMERMEYER (110), BEUTLER und JOSEPHY (10). KUHN (75), BUTKOW (16), KUHN (75)	
RbJ	" 26 874 "	179 "		3,32	77		
KJ	" 26 997 "	246 "		3,33	76,5		
NaJ	" 24 745 "	279 "		3,05	70		
$CsBr$	" 31 437 "	192 "		> 3,9	89		
KBr	" 30 855 "	283 "		> 3,8	87,5		
$RbCl$	" 31 939 "	253 "		> 3,95	90,5		
AgJ	20 141 — 22 989 cm^{-1}	416 "		—	—		
	23 800 — 26 300 "	320 cm^{-1} ≫ Grundschwingungsquant (150 cm^{-1})		Oberer Zustand flaches Minimum (Abb. 21 b)	—		—
TlJ	"	"		"	—		—

¹ Die langwellige Grenze läßt sich nicht genau angeben.

Grundzustand ist, kommen nur Rotationszustände vor, die eine effektive Potentialkurve unterhalb der Grenzkurve mit Wendepunkt in Abb. 16 (S. 248) haben. Die letzten Rotationszustände vor der Grenzkurve sind verbreitert infolge Durchgangs durch den Potentialhügel, wie es KAPUSCINSKI u. EYMERS (67) und EYMERS (22) bei HgH genauer festgestellt haben.

Wie oben schon erwähnt, besteht auch bei AlH im 1II -Zustand die Möglichkeit, daß Fall III vorliegt, wie es schon von FRANCK u. SPONER (28), OLDENBERG (92) und neuerdings von VILLARS u. CONDON (119) angenommen wurde. Daß bei niedrigem Druck die Banden bei viel niedrigerem J abbrechen als bei hohem Druck und daß die Feinstrukturlinien erst bei viel höherem J verbreitert werden (in Absorption auch schon bei niedrigem Druck), läßt sich dann leicht erklären, indem man mit VILLARS und CONDON den Durchgang durch das Potentialmaximum berücksichtigt (vgl. das früher Gesagte S. 227f u. 252f), ebenso die viel raschere Zunahme der Verbreiterung mit wachsendem J , als nach der KRONIGschen Formel (s. S. 237) verständlich ist. Ebensogut läßt sich aber alles dies durch Fall I erklären (KRONIG [74]), wenn man annimmt, daß der "störende" Elektronenzustand den 1II -Zustand oberhalb der Asymptote schneidet (Fall I c). Der Unterschied ist, daß im einen Fall der angeregte 1II -Zustand bei Steigerung der *Schwingung* in normale Atome dissoziiert, während er im zweiten Fall in normales H und *angeregtes* Al (2P oder 2D) dissoziieren muß, da für den die Prädissoziation verursachenden Zustand allein der *eine* aus *normalen* Atomen sich ergebende 1III -Term in Frage kommt¹. In beiden Fällen muß die Dissoziationswärme des Grundzustandes merklich kleiner sein als die Abbruchstelle und erst recht als die Stelle des Diffuswerdens (s. S. 244 u. 247f). Ein Beweis, daß Fall I vorliegt, könnte nur geliefert werden, wenn höhere Schwingungsquanten des 1II -Zustandes gefunden würden².

Bei AlH sind auch Banden beobachtet worden, die diesen abbrechenden Zustand als unteren Zustand haben. Bei ihnen ist ein Ab-

¹ STENVINKEL (112) hat eine Prädissoziation in den ${}^1\Sigma$ -Grundzustand angenommen. Das ist unmöglich 1. weil dann nur entweder der Q -Zweig oder P - und R -Zweig abbrechen würden und 2. weil das FRANCKsche Prinzip dann nicht erfüllt wäre. Da beide Elektronenzustände also wahrscheinlich 1II -Zustände sind, die sich nur durch die Elektronenkonfiguration unterscheiden, wäre es denkbar, daß sie sich nicht schneiden, wenn den Quantenzahlen der einzelnen Elektronen in diesem Fall keine große Bedeutung zukommt (vgl. WEIZEL [122]). Diese Überlegung spricht mehr für Fall III.

² Anmerkung bei der Korrektur: Ein starkes Argument gegen Fall I ist die Höhe der Anregungsspannung des 2P bzw. 2D -Terms des Al (4 Volt), denn da im Fall I der obere 1II -Zustand der fraglichen Banden in normales H und angeregtes Al dissoziieren muß, müßte offenbar seine Dissoziationsarbeit größer sein als die des unteren Zustandes, was insbesondere in Anbetracht der Schwingungsfrequenzen ($\omega'' = 1625 \text{ cm}^{-1}$, $\omega' = 1080 \text{ cm}^{-1}$) äußerst unwahrscheinlich ist.

Tabelle 5. Prädissoziation der

Molekül	Banden, in denen die Prädissoziation auftritt	Term	Abbruchstelle ¹		Bemerkungen
			Termwert	K- bzw. γ -Wert	
<i>HgH</i>	Alle Banden mit dem Grundzustand als Endzustand	$^2\Sigma v'' = 0$	4667,2	31	} Letzte Linien verbreitert
		$^2\Sigma v'' = 1$	3781,8	24	
		$^2\Sigma v'' = 2$	3293,6	17	
		$^2\Sigma v'' = 3$	3029,8	8	
<i>AlH</i>	$^1\Pi \rightarrow ^1\Sigma$ $^1\Sigma = \text{Grundzustand}$	$^1\Pi v' = 0$	25 252	17	bei hohem Druck weitere Linien verbreitert
		$v' = 1$	24 846	7	
	$^1\Sigma^{**} \rightarrow ^1\Sigma$ $\lambda \ 2030$	$^1\Sigma^{**} v' = 0$	50 002	10	—
<i>CaH</i>	$^2\Sigma(C) \rightarrow ^2\Sigma(N)$ $\lambda \ 3534$	$^1\Sigma(C) v' = 0$	28 846	10	bei hohem Druck weitere Linien und Banden
<i>MgH</i>	$^2\Pi^* \rightarrow ^2\Sigma$ $\lambda \ 2430$	$^2\Pi v' = 0$	42 014	10	nur Abbrechen von P- und R-Zweig [$P(12)$ u. $R(10)$ verbreitert u. sehr schwach] Q-Zweig normal auch für 1,1-Bande

brechen nicht beobachtet worden, was auch nicht zu erwarten ist, ebensowenig wie gewöhnliche Prädissoziationsbanden abbrechen, da der Anfangszustand stabil ist. Allerdings ist bisher keine Verbreiterung der entsprechenden Linien beobachtet worden, was jedoch auf zu geringer Auflösung beruhen kann.

Bei *AlH* ist schließlich noch eine weitere einem ganz anderen System angehörige Bande bei 2033 Å von BENGSSON und RYDBERG (9) beobachtet worden, die ebenfalls ein schroffes Abbrechen zeigt (s. Tab. 5).

Ganz sicher liegt Fall I vor bei den abbrechenden Banden von *CaH* und *MgH* wegen des Auftretens von Banden, die von höheren Schwingungsniveaus ausgehen². Diese Fälle sind oben schon ausführlich diskutiert worden.

2. Mehratomige Moleküle.

Bei den mehratomigen Molekülen tritt die Prädissoziation verhältnismäßig viel öfter auf als bei den zweiatomigen. Beobachtet ist sie bis-

¹ Letzte Linie normaler Intensität in Emission.

² Außerdem kann bei Fall III niemals der Q-Zweig allein abbrechen, wie es bei *MgH* der Fall ist.

zweiatomigen Hydridmoleküle.

Fall	Strahlungsloser Übergang	Dissoziationsprodukte	D normal ¹	Literatur
III		$H(^2S) + Hg(^1S)$	0,369 Volt = 2990 cm ⁻¹	HULTHÉN (61, 62), LUDLOFF (78), KAPUŚCIŃSKI u. EYMERS (67), OLDENBERG (92), VILLARS und CONDON (119), EYMERS (22).
Ic od. III	$^1\Pi \rightarrow ^1\Pi$	$Al(^2P) + H(^2S)$	< 24 846 cm ⁻¹ d.h. < 3,07 Volt	ERIKSSON u. HULTHÉN (20), BENGSSON (6), BENGSSON u. HULTHÉN (7, 8), BENGSSON u. RYDBERG (9), STENVINKEL (112), FRANCK und SPONER (28), VILLARS und CONDON (119), KRONIG (74), LUDLOFF (78).
I	$^1\Sigma^{**} \rightarrow ^1\Sigma^+$	$Al(^2S) + H(^2S)$	< 3,0 Volt	ERIKSSON u. HULTHÉN (20), BENGSSON u. RYDBERG (9), STENVINKEL (112), FRANCK und SPONER (28), VILLARS und CONDON (119), KRONIG (74), LUDLOFF (78).
Ib	$^2\Sigma(C) \rightarrow ^2\Sigma(D)^2$	$Ca(^3P) + H(^2S)$	< 13 670 cm ⁻¹ d.h. < 1,69 Volt	MULLIKEN (86), Hulthén (60), GRUNDSTRÖM (32), FRANCK und SPONER (28), LUDLOFF (78), GRUNDSTRÖM und HULTHÉN (33).
I	$^2\Pi^* \rightarrow ^2\Sigma^*$	$Mg(^3P) + H(^2S)$	< 20 138 cm ⁻¹ d.h. < 2,47 Volt	PEARSE (95), KRONIG (74).

her bei diesen nur in Absorption. Diffuse Banden, wie sie in Kapitel IV behandelt sind, sind bei ihnen noch nicht beobachtet worden. Tabelle 6 gibt eine Zusammenstellung der wichtigsten bisher beobachteten Fälle. Bei den meisten ist eine so ins einzelne gehende Deutung wie bei einigen zweiatomigen Molekülen nicht möglich.

Bei den zahlreichen von HENRI und Mitarbeitern untersuchten *Benzolderivaten* ist das Absorptionsspektrum meist von der Art, wie es oben (S. 246) schon beschrieben wurde. Die Diffusität beginnt an einer Stelle der Bandenfolge. Diese ist meist nicht sehr scharf definiert. Jedenfalls liegt das Maximum der Diffusität nicht an dieser Grenze. Es

¹ Außer dem Wert für HgH aus der Abbruchstelle bestimmt. Da in den vorliegenden Fällen das Abbrechen sehr plötzlich erfolgt, dürften die wahren Werte für D_{normal} nicht sehr viel kleiner sein als die angegebenen oberen Grenzen.

² Bei CaH wurden von GRUNDSTRÖM (32) auch diskrete Banden beobachtet, die dem direkten Übergang in den Zustand ($^2\Sigma[D]$) entsprechen, der die Prädissoziation von $^2\Sigma(C)$ hervorruft. Es konnten so die Potentialkurven beider Zustände und ihr Schnittpunkt direkt aus den experimentellen Daten ermittelt werden und so die früher besprochenen Überlegungen bestätigt werden.

Tabelle 6. Prädissoziation mehratomiger Moleküle.

Molekül	Prädissoziationsgrenze λ	Fall	Dissoziationsprodukte	Dissoziationsarbeit		Literatur
				spektroskopisch Volt	chemisch kcal/mol.	
C_6H_6	~ 2400	Ic, d	?	5,1	118	HENRI (40, 41)
C_6H_5Cl		"	$C_6H_5 + Cl$	4,7	109	HENRI (41)
$o-C_6H_4Cl_2$	~ 2600	"	?	4,7	109	ERRERA u. HENRI (21)
C_6H_5COH	~ 2600	"	$C_6H_6 + CO$	4,7	109	DE HEMPTINNE (38, 39)
C_6H_5CN	~ 2620	"	$C_6H_5 + CN?$	4,7	109	ACLY (1)
$o-C_6H_4 \begin{matrix} < CH_3 \\ < CN \end{matrix}$	$\sim 2810^1$	"	?	4,4	101	ACLY (1)
m-	2825 ¹	"	?	4,4	100	ACLY (1)
p-	2720 ¹	"	?	4,5	104	ACLY (1)
$C_{10}H_8$	2820	"	?	4,4	100	HENRI u. LASZLO (47)
H_2CO	2700	Ic, d	$HCO + H [= CO + 2H]$	4,6	105	HENRI und SCHOU (48), MECKE (81), HERZBERG (55), KIRKBRIDE u. NORRISH (69)
Cl_2CO	~ 2700	"	$ClCO + Cl$	4,6	105	HENRI, HOWELL (46), ALMANSY u. WAGNER JANKEGG (2)
$CH_3(HCO)$	~ 3200	"	$HCO + CH_3$	3,8	89	HENRI u. SCHOU (48)
NO_2	3800 ²	Ic	$NO(^2II) + O(^3P)$ (normal)	< 3,24	< 75	HARRIS (36), MECKE (80, 82), HENRI (43), KONDRATJEW (70), HERZBERG (54), TURNER (118), NORRISH (89)
	2450 ³	Ia od. b	$NO(^2II) + O(^1D)$	5,03	116	
SO_2	2500 - 2550	Ic	$SO + O$ (normal)	< 4,8	< 111	HENRI (42), HENRI und WOLFF (50)
ClO_2	3750		$ClO + O$	3,3	75	FINKELNBURG und SCHUMACHER (24)
CH_3Cl	1785	Id	$CH_3 + Cl$ ($^2P_{1/2}$)	< 6,9	< 159	HERZBERG u. SCHEIBE (57)
	1600	Id	$CH_3 + Br$ ($^2P_{1/2}$)	< 7,7	< 177	BONHOEFFER und FARKAS (13)
	> 2260	?	$NH_2 + H$	< 5,5	< 125	

¹ Bei diesem ist schon der Beginn der Banden diffus.² Wie oben erwähnt, beginnt die Linienverbreiterung bei großer Dispersion schon bei λ 4000.³ Vgl. Abb. 2.

liegt also ziemlich sicher Fall Ic vor, meist auch noch Id für den weiteren Verlauf (Übergang in das Kontinuum s. o.). Wie oben schon betont, kommt auch Fall II in Betracht. Bei den meisten Benzolderivaten ist nicht sicher, welchem photochemischen Dissoziationsprozeß die diffusen Banden entsprechen. Genauer untersucht ist dies nur bei Benzaldehyd von DEHEMPINNE (38, 39), wo sich eine Dissoziation in C_6H_6 und CO ergeben hat.

Einen ganz ähnlichen Charakter des Absorptionsspektrums wie die Benzolderivate haben die einander strukturähnlichen Moleküle *Formaldehyd* (H_2CO), *Phosgen* (Cl_2CO) und *Thiophosgen* (Cl_2CS) und ferner auch *Acetaldehyd* (CH_3HCO). Bei H_2CO ist das Diffuswerden der Banden besonders deutlich, weil dieses Molekül infolge seines kleinen Trägheitsmomentes um die CO -Achse eine sehr weite Feinstruktur hat. Der Beginn der Prädissoziation kann nur der Abtrennung eines H -Atoms entsprechen¹ (vgl. MECKE [81, 83] und HERZBERG [55]). Als Abspaltungsenergie ergibt sich so etwa 100 Cal/Mol. Wie MECKE (l. c.) gezeigt hat, ist die Abtrennungsarbeit des zweiten H -Atoms von dem entstehenden normalen HCO dann praktisch = 0, so daß man praktisch aus H_2CO durch Einstrahlung von Licht der diffusen Banden CO und $2H$ erhält. Das ist in Übereinstimmung mit den photochemischen Untersuchungen von KIRKBRIDE u. NORRISH (69). Analog ist es bei den anderen Aldehyden, wie dieselben Forscher gezeigt haben. Die beiden Phosgene sind von HENRI u. HOWELL [46], Acetaldehyd von HENRI und SCHOU [48] untersucht worden. Die Dissoziationsvorgänge dürften auch hier analog denen bei H_2CO sein.

Von den *Molekülen vom Typus XY_2* ist NO_2 am eingehendsten, auch photochemisch untersucht und oben schon mehrfach besprochen worden. Chemisch wichtig ist, daß, wie MECKE [82] gezeigt hat, die sich ergebende Abtrennungsarbeit des ersten O -Atoms (71,5 Cal/Mol) etwa halb so groß ist wie die des zweiten ($D_{NO} = 156$ Cal/Mol), so daß man dem NO_2 also die Strukturformel $O = N-O$ zuschreiben muß. Auch bei SO_2 und ClO_2 * dürfte die eine hier bisher nur beobachtete Prädissoziationsstelle der photochemischen Abtrennung eines O -Atoms entsprechen. Diese Abtrennungsarbeit des ersten O -Atoms ist ja eine Größe, die dem Chemiker nicht direkt zugänglich ist, da er immer nur die Summe beider Abtrennungsarbeiten mißt. Daher ist diese spektro-

¹ Der Zerfall findet also hier in einer anderen Bindung ($C \leftrightarrow H$) statt als die, der die Absorptionsbandenfolge entspricht ($C \leftrightarrow O$). Trotzdem dürfte es sich kaum um Fall II (Prädissoziation durch Schwingung) im angeregten Zustand handeln.

* Im Gegensatz zu den meisten anderen mehratomigen Molekülen zeigt nach FINKELNBURG u. SCHUMACHER (24) ClO_2 eine gute Konvergenz der Banden. Die Konvergenzstelle entspricht vermutlich der Dissoziation in $ClO + O(^1D)$.

skopische Bestimmung, so unsicher sie in einigen Fällen auch noch sein mag, besonders wichtig.

Die *Methylhalogenide*, die einen von dem obigen wesentlich abweichenden Typus von Absorptionsspektren haben, sind oben (S. 245) schon ausführlich besprochen worden. Bei CH_3Br und CH_3Cl sind alle Banden diffus. Dasselbe gilt für das NH_3 -Molekül, das BONHOEFFER u. FARKAS untersucht haben. Eine Bestimmung von Dissoziationswärmen ist in diesen Fällen ganz unmöglich. Trotzdem dürften die photochemischen Prozesse (Abspaltung des Halogens bzw. eines H -Atoms, s. o.) von großem Interesse sein.

Schließlich hat WULF (133) das Ozonabsorptionsspektrum untersucht und eine ganze Reihe von diffusen Banden im nahen ultraroten und sichtbaren Gebiet gefunden. Es ist daraus zu schließen, daß die Abtrennungsarbeit eines O -Atoms von $O_3 < 1,3$ Volt ist.

Nachtrag bei der Korrektur: Inzwischen sind zwei im obigen Zusammenhang besonders interessierende Mitteilungen erschienen, die hier noch kurz besprochen werden sollen:

O. K. RICE (Phys. Rev. 37 1187, 1551, 1930) diskutiert den Energieaustausch bei Zusammenstößen von Atomen unter dem Gesichtspunkt der Prädissoziation. Vor dem Energieaustausch ist die Potentialkurve eine andere als nach demselben. Man kann wieder die obigen Fälle a, b, c, d der gegenseitigen Lage der Potentialkurven α und α' unterscheiden. Dazu kommt hier noch die von RICE allein betrachtete Möglichkeit e, daß beide Potentialkurven α und α' Abstoßungspotentialkurven sind. Wie oben ist der Übergang von der einen in die andere Potentialkurve, d. h. der Energieaustausch bei der Annäherung der Atome, am wahrscheinlichsten in der Nähe des Schnittpunktes derselben. Der Kernabstand dieses Schnittpunktes gibt den Stoßradius. Ist die thermische Translationsenergie nicht genügend, um diesen Kernabstand zu erreichen, so findet der Energieaustausch nicht statt, ebenfalls natürlich dann nicht, wenn die Potentialkurven sich überhaupt nicht scheiden. Der Schnitt wird im allgemeinen schon bei um so größerem Kernabstand erfolgen, je besser die Resonanz ist bzw. je weniger Energie in Translationsenergie umgesetzt zu werden braucht. Um so größer ist dann in Übereinstimmung mit den Überlegungen von KALLMANN und LONDON die Wahrscheinlichkeit des Energieaustausches, der Wirkungsquerschnitt des Vorganges.

In der beschriebenen Weise werden sich auch gewisse chemische Reaktionen z. B. von der Art $AB + C = A + BC$ behandeln lassen. Ausgangsprodukte sowohl wie Endprodukte können eine Abstoßungspotentialkurve gegeneinander haben. Trotzdem ist die Reaktion möglich mit einer Aktivierungsenergie, die etwa gleich der Höhe des Schnitt-

punktes über der Energie der getrennten Ausgangsprodukte ist (vgl. hierzu auch das S. 259f Gesagte).

J. KAPLAN (Phys. Rev. **37**, 1406 1931) beschäftigt sich mit der Tatsache, daß von einer Reihe von höheren Elektronenniveaus besonders des N_2 und CO nur wenige Schwingungsquanten (oft nur das nullte) beobachtet werden¹ und deutet sie durch die naheliegende Annahme, daß die höher liegenden Schwingungsniveaus prädissoziieren in die Abstoßungszustände die sich aus den verschiedenen angeregten Atomzuständen ergeben. Er scheint dabei allerdings anzunehmen, daß sich aus jeder Kombination von Atomzuständen immer nur ein solcher Abstoßungszustand ergibt, während es doch eine ganze Reihe sein können, und berücksichtigt nicht, daß die Abbruchstelle, die in den von ihm behandelten Fällen außer bei der zweiten positiven Gruppe des N_2 (siehe oben) nicht scharf ist, nicht der Dissoziationsgrenze des Abstoßungsterms zu entsprechen braucht, so daß die von ihm angegebenen Dissoziationsprodukte und die daraus ermittelten Werte für die Dissoziationswärmen nicht sicher sind.

Man kann die von KAPLAN diskutierten Beobachtungen auch, vielleicht besser, etwas anders deuten. Wenn nämlich die beiden sich schneidenden Terme die gleichen Symmetrieeigenschaften haben (gleiche „Rasse“), so wird im wirklichen Molekül (d. h. bei Berücksichtigung des Störungsgliedes in der Wellengleichung) dieser Schnitt vermieden (vgl. NEUMANN und WIGNER [88a] und WEIZEL [122]) derart, daß die untere (obere) Potentialkurve bei kleinem Kernabstand in die untere (obere) bei großem Kernabstand übergeht (vgl. Abb. 20). Es kann sich dann ein stabiler Molekülzustand mit sehr kleiner Dissoziationswärme (so daß praktisch nur wenige Schwingungsquanten vorkommen) ergeben, aber mit den sonstigen Eigenschaften eines Terms mit großer Dissoziationswärme nämlich kleiner Kernabstand der Gleichgewichtslage und großes Schwingungsquant. Letzteres ist ja gerade das Auffällige der fraglichen Terme. Da die Wahrscheinlichkeit von Überschneidungen mit Termen gleicher Rasse mit der Termhöhe rasch zunimmt, wird so auch verständlich, warum höhere Elektronenterme überhaupt nicht mehr beobachtet werden.

Literaturverzeichnis.

1. ACLY, H. E.: Z. physik. Chem. (A) **135**, 251, 1928.
2. ALMASY, F. u. TH. WAGNER-JAUREGG: Naturwiss. **19**, 270, 1931.
3. ASUNDI, R. K.: Nature (London) **127**, 93, 1931.
4. AUGER, P.: L'effet photoélectrique composé. Thèses, Paris 1926.
5. BARRATT, S.: Trans. Farad. Soc. **25**, 758, 1929.
6. BENGTTSSON, E.: Z. Physik **51**, 889, 1928.

¹ z. B. die S. 237 u. 238 erwähnten $^1\Sigma^+$ -Zustände des CO .

7. BENGTSSON, E.: u. E. HULTHÉN: *Ebenda* **52**, 275, 1928.
8. — — *Trans. Farad. Soc.* **25**, 751, 1929.
9. — u. R. RYDBERG: *Z. Physik* **59**, 540, 1930.
10. BEUTLER, H. u. R. JOSEPHY: *Ebenda* **53**, 747, 1929.
11. — u. E. RABINOWITSCH: *Z. physik. Chem. (B)* **8**, 231, 1930.
- 11a. BIRGE, R. T. u. C. R. JEPPESEN: *Nature (London)* **125**, 463, 1930.
12. BODENSTEIN, M.: *Erg. exakt. Naturwiss.* **1**, 210, 1922.
13. BONHOEFFER, K. F. u. L. FARKAS: *Z. physik. Chem. (A)* **134**, 337, 1927.
14. BORN, M. u. J. FRANCK: *Z. Physik* **31**, 411, 1925.
15. BOURGIN, D. G.: *Proc. nat. Acad. Sci. U.S.A.* **15**, 357, 1929.
16. BUTKOW, K.: *Z. Physik* **58**, 232, 1929.
17. CHRISTY, A. u. S. M. NAUDÉ: *Physic. Rev.* **37**, 903, 1931.
18. CONDON, E. U.: *Ebenda* **32**, 858, 1928.
19. DIEKE, G. H.: *Nature (London)* **123**, 446, 1929.
20. ERIKSSON, G. u. E. HULTHÉN: *Z. Physik* **34**, 775, 1925.
21. ERRERA, J. u. V. HENRI: *J. Physique et Radium* **9**, 205, 249, 1928.
22. EYMERS, J. G.: *Z. Physik* **63**, 396, 1930.
23. FARKAS, L.: *Ebenda* **70**, 733, 1931.
- 23a. — u. F. HABER u. P. HARTECK: *Naturwiss.* **18**, 266, 1930.
24. FINKELNBURG, W. u. H. J. SCHUMACHER: *Z. physik. Chem., im Erscheinen.*
25. FOWLER, R. H. u. L. NORDHEIM: *Proc. roy. Soc. A.* **119**, 173, 1928.
26. FRANCK, J.: *Naturwiss.* **19**, 217, 1931.
27. — u. W. GROTRIAN: *Z. Physik.* **6**, 35, 1921.
28. — u. H. SPONER: *Gött. Nachr.* **1928**, 241.
29. FUES, E.: *Z. Physik* **43**, 726, 1927.
30. GAMOW, G.: *Ebenda* **51**, 205, 1928.
31. GIBSON, G. E. u. O. K. RICE: *Nature (London)* **123**, 347, 1929.
32. GRUNDSTRÖM, B.: *Z. Physik* **69**, 235, 1931.
33. — u. E. HULTHÉN: *Nature (London)* **125**, 634, 1930.
34. GURNEY, R. W. u. E. U. CONDON: *Ebenda* **122**, 439, 1928; *Physic. Rev.* **33**, 127, 1929.
35. HAMADA, H.: *Nature* **127**, 555, 1931.
36. HARRIS, L.: *Proc. nat. Acad. Sci. U. S. A.* **14**, 690, 1928.
37. HEISENBERG, W.: *Z. Physik* **38**, 411, 1926.
38. HEMPTINNE, M. DE: *C. r. Acad. Sci. Paris* **186**, 1295, 1928.
39. — *J. Physique et Radium* **9**, 357, 1928.
40. HENRI, V.: *J. Physique et Radium* **3**, 181, 1922.
41. — *Structure des molecules* **1925**.
42. — *Nature (London)* **125**, 275, 1930.
43. — *Ebenda* **125**, 202, 1930.
44. — *Trans. Farad. Soc.* **25**, 765, 1929.
45. — *Réunion intern. de Chimie Phys.* **1928**, 96.
46. — u. HOWELL: *Proc. roy. Soc.* **128**, 178, 1930.
47. — u. LASZLO: *Ebenda* **105**, 662, 1924.
48. — u. S. SCHOU: *Z. Physik* **49**, 774, 1928.
49. — u. M. C. TEVES: *Nature* **114**, 894, 1924.
50. — u. F. WOLFF: *J. Physique et Radium (6)*, **10**, 81, 1929.
51. — u. WURMSER: *Ebenda* **8**, 289, 1927.
52. HERZBERG, G.: *Z. Physik* **61**, 604, 1930.
53. — *Z. physik. Chem. (B)* **9**, 43, 1930.
54. — *Ebenda (B)* **10**, 189, 1930.
55. — *Trans. Farad. Soc.* **27**, 378, 1931.
56. — *Nature (London)* **126**, 239, 1930.

- 56a. — Noch nicht veröffentlicht.
57. — u. G. SCHEIBE: *Z. physik. Chem. (B)* **7**, 390, 1930.
58. HOUTERMANS, F. G.: *Erg. exakt. Naturwiss.* **9**, 123, 1930.
59. HUBER, P.: *Physic. Rev.* **37**, 471, 1931.
60. HULTHÉN, E.: *Ebenda* **29**, 97, 1927.
61. — *Z. Physik* **32**, 32, 1925.
62. — *Ebenda* **50**, 319, 1928.
63. — *Nature (London)* **126**, 56, 1930.
64. HUND, F.: *Erg. exakt. Naturwiss.* **8**, 147, 1929.
65. — *Z. Physik* **40**, 742, 1927.
66. VAN IDDEKINGE, H. H.: *Nature (London)* **125**, 858, 1930.
67. KAPUSCINSKI, W. u. J. G. EYMERS: *Z. Physik* **54**, 246, 1929.
68. — u. A. JABLONSKI: *Ebenda* **57**, 692, 1929.
69. KIRKBRIDE, F. W. u. R. G. W. NORRISH, *Trans. Farad. Soc.* **27**, 404, 1931.
70. KONDRATJEW, V.: *Z. physik. Chem. (B)* **7**, 70, 1930.
71. KOPFERMANN u. R. LADENBURG: *Z. Physik* **48**, 51, 1928.
72. KORNFELD, G. u. E. WEEGMANN: *Z. Elektrochem.* **36**, 789, 1930.
73. KRONIG, R. de L.: *Z. Physik* **50**, 347, 1928.
74. — *Ebenda* **62**, 300, 1930.
75. KUHN, H.: *Ebenda* **63**, 458, 1930.
76. LANZCOS, C.: *Ebenda* **68**, 204, 1931.
77. VAN LEEUWEN, H. J.: *Ebenda* **66**, 241, 1930.
78. LUDLOFF, H.: *Ebenda* **39**, 526, 1926.
79. McLENNAN, J. C. u. R. TURNBULL: *Proc. roy. Soc.* **129**, 266, 1930.
80. MECKE, R.: *Naturwiss.* **17**, 996, 1929.
81. — *Nature (London)* **125**, 526, 1930.
82. — *Z. physik. Chem.* **7**, 108, 1930.
83. — *Trans. Farad. Soc.* **27**, 359, 1931.
84. MOHLER, F. L. u. H. R. MOORE: *J. opt. Soc. Amer.* **15**, 74, 1927.
85. MROZOWSKI, S.: *Z. Physik* **62**, 314, 1930.
86. MULLIKEN, R. S.: *Physic. Rev.* **25**, 509, 1925.
87. — *Ebenda* **36**, 611, 1930.
88. — *Ebenda* **36**, 1440, 1930.
88a. NEUMANN, J. v. u. WIGNER, E.: *Phys. Ztschr.* **30**, 467, 1929.
89. NORRISH, R. G. W.: *J. chem. Soc. Lond.* **1929**, 1158 u. 1611.
90. OLDENBERG, O.: *Z. Physik* **18**, 3, 1923.
91. — *Ebenda* **55**, 1, 1929.
92. — *Ebenda* **56**, 563, 1929.
93. OPPENHEIMER, R.: *Physic. Rev.* **31**, 66, 1928.
94. D'OR, L.: Private Mitteilung.
95. PEARSE, R. W. B.: *Proc. roy. Soc.* **122**, 442, 1929.
96. POLANYI, M. u. E. WIGNER: *Z. Physik* **33**, 429, 1925.
97. — (A) *Z. physik. Chem.* **139**, 439, 1928.
98. Lord RAYLEIGH: *Proc. roy. Soc. A.* **116**, 702, 1927.
99. — *Nature (London)* **127**, 662, 1931.
100. — *Proc. roy. Soc. A.* **119**, 349, 1928.
101. RICE, O. K.: *Proc. nat. Acad. Sci. U.S.A.* **15**, 459, 1929.
102. — *Physic. Rev.* **33**, 748, 1929.
103. — *Ebenda* **34**, 1451, 1929.
104. — *Ebenda* **35**, 1538, 1930.
105. — *Ebenda* **35**, 1551, 1930.
106. ROSEN, B.: *Z. Physik* **52**, 16, 1928.

107. ROSENTHAL, J. E. u. F. A. JENKINS: Proc. nat. Acad. Sci. U.S.A. **15**, 381, 1929.
108. ROSSELAND, S.: Z. Physik **14**, 173, 1923.
109. SCHRÖDINGER, E.: Berl. Ber. 1929. S. 668.
110. SOMMERMEYER, K.: Z. Physik **56**, 548, 1929.
111. SPONER, H.: Erg. exakt. Naturwiss. **6**, 75, 1927.
112. STENVINKEL, G.: Z. Physik **62**, 201, 1930.
113. STEUBING, W.: Verh. dtsh. Phys. Ges. **15**, 1181, 1931.
114. — Ann. Physik **58**, 55, 1919; **64**, 673, 1921.
115. — Phys. Ztschr. **10**, 787, 1909.
116. TAYLOR, H. S. u. J. R. BATES: Nature (London) **125**, 599, 1930.
117. TURNER, L. A.: Z. Physik **65**, 464, 1930.
118. — Ebenda **68**, 178, 1931.
119. VILLARS, D. S. u. E. U. CONDON: Physic. Rev. **35**, 1028, 1930.
120. WATSON, W. W.: Ebenda **32**, 600, 1928.
121. — Ebenda **34**, 1010, 1929.
122. WEIZEL, W.: Z. Physik **59**, 320, 1930.
123. — H. W. WOLFF u. H. E. BINKELE: Z. physik. Chem. **10**, 459, 1930.
124. WENTZEL, G.: Z. Physik **43**, 524, 1927.
125. — Physik. Z. **29**, 321, 1928.
126. — Ebenda **31**, 1006, 1930.
127. WIELAND, K.: Helvet. phys. Acta **2**, 46, 77, 1929.
128. WIGNER, E. u. E. E. WITMER: Z. Physik **51**, 859, 1928.
129. WINANS, J. G.: Philosophic. Mag. **7**, 555, 565, 1929.
130. — Physic. Rev. **32**, 427, 1928.
131. — Ebenda **35**, 1436, 1930.
132. — Ebenda **37**, 897, 1931.
133. WULF, O. R.: Proc. nat. Acad. Sci. U.S.A. **16**, 507, 1930.

Die Lichtausbeute bei Stoßanregung.

Von W. HANLE und K. LARCHÉ, Jena.

Mit 16 Abbildungen.

Inhaltsverzeichnis.		Seite
I. Einführung		285
II. Elektronenstoßleuchten		286
1. Allgemeines		286
2. Abhängigkeit der Linienintensität von der Geschwindigkeit (Anregungsfunktion)		288
3. Theorie		301
4. Intensitätsverhältnisse von Linien.		303
5. Absolute Ausbeute		307
6. Leuchtausbeute bei Gasentladungen		310
III. Leuchten bei Ionen- und Atomstoß		312
IV. Stöße zweiter Art.		316
V. Leuchten fester Körper		320
Literaturverzeichnis		321

I. Einführung.

Das Leuchten von Gasentladungen ist im wesentlichen durch Stoßanregung bedingt: Die den Elektrizitätstransport vermittelnden Träger, die Elektronen und Ionen, stoßen auf ihrem Durchgang durch das Gas auf Atome und Moleküle, welche dabei angeregt oder ionisiert werden können. Beide Vorgänge können zur Lichtemission führen. Naturgemäß ergibt sich so zunächst eine Einteilung in Lichtanregung durch Elektronenstoß und in Lichtanregung durch Ionenstoß. Haben sich die Ionen vor dem Stoß neutralisiert, so haben wir es mit einem Atomstoß zu tun. Es besteht noch eine dritte Möglichkeit der Anregung mit darauffolgender Lichtemission: wenn ein angeregtes (unter Umständen nicht leuchtfähiges Atom) auf ein anderes Atom trifft, so kann es diesem seine Anregungsenergie abgeben und letzteres kann in der Folge davon Licht ausstrahlen. Solche Vorgänge nennen wir Stöße zweiter Art.

Die Möglichkeit der drei Lichtanregungen, Elektronenstoß, Ionen- und Atomstoß und Stoß zweiter Art sind schon lange bekannt. Hier interessiert nun die Ausbeute bei solchen Stößen, und zwar zunächst in theoretischer, dann aber auch in technischer Hinsicht: ist doch das Ideal der Lichtquelle die sogenannte kalte Lichtquelle und deren technisch wichtigster Repräsentant die Gasentladung. Und in der Praxis interessiert nicht nur, ob Licht auftritt, sondern auch mit welcher

Intensität, wie die spektrale Verteilung, die Gesamthelligkeit und der Ökonomiekoeffizient ist.

Wir sind heute allerdings noch nicht so weit, daß wir aus gegebenen Daten, Stromdichte, Gasdruck usw. die interessierenden Größen vorausberechnen können. Ob es überhaupt einmal quantitativ gelingen wird, scheint zweifelhaft, wenn man an die äußerst komplizierten vielfältigen Erscheinungen bei den Gasentladungen denkt. Immerhin wäre es schon wertvoll, wenn man qualitativ etwas voraussagen könnte. Der Weg zu solcher Erkenntnis kann nur folgender sein: Lichtausbeutefragen zunächst unter einfachsten Verhältnissen zu studieren und dann erst die gefundenen Gesetzmäßigkeiten auf komplizierte Fälle zu übertragen.

Eine große Literatur über Lichtausbeutefragen ist schon entstanden. In diesem Referat werden die für das interessierende Gebiet wichtigsten Arbeiten herausgegriffen und die gewonnenen Erkenntnisse zu einem Ganzen verarbeitet, soweit dies heute schon möglich ist. Auf eine eingehende Besprechung der Leuchterscheinungen bei komplizierten Entladungen wird hier wissentlich verzichtet. Wir teilen ein in Leuchtausbeute bei Elektronenstoßanregung, bei Atom- und Ionenstoßanregung und bei Stößen zweiter Art.

II. Elektronenstoßleuchten.

1. Allgemeines. Wenn Elektronen mit Atomen zusammenstoßen, kann zweierlei eintreten. Die Elektronen können entweder elastisch reflektiert werden — dies ist immer der Fall, wenn ihre Geschwindigkeit sehr klein ist — oder sie können unelastisch stoßen und an das getroffene Atom Energie in Form von Anregungsenergie abgeben. Wir illustrieren die Verhältnisse am folgenden einfachen Beispiel: Quecksilberdampf von Zimmertemperatur (etwa 10^{-3} mm) wird von einem Strom von Elektronen einheitlicher Geschwindigkeit und Richtung durchsetzt. Zunächst sollen die Elektronen geringe Geschwindigkeit haben (unter 4,9 Volt beschleunigende Spannung). Dann werden einige von ihnen auf Atome stoßen und an diesen elastisch reflektiert werden, da ihre Bewegungsenergie zum Bestreiten der Anregungsenergie der Quecksilberatome nicht ausreicht. Aus der Zahl der Elektronen, welche auf diese Weise aus einem linearen Büschel ausscheiden, läßt sich ein Stoßquerschnitt der Quecksilberatome gegenüber Elektronen bestimmen. Solche Versuche sind hauptsächlich von RAMSAUER und seiner Schule ausgeführt worden¹. Es zeigt sich, daß der Wirkungsquerschnitt eine Funktion der Elektronengeschwindigkeit ist. Abb. 1 zeigt die Verhältnisse bei Quecksilber, Kadmium und Zink. Sehr häufig besitzt der Wirkungsquerschnitt ein Maximum bei niederen Voltwerten. Für hohe Ge-

¹ Siehe 8. Band dieser Reihe, E. BRÜCHE „Freie Elektronen als Sonden des Baues der Molekeln“.

schwindigkeit sinkt der Wirkungsquerschnitt immer ab. Überschreitet die Beschleunigungsspannung der Elektronen die Anregungsspannung der Quecksilberatome, so kann ein Stoß beider auch unelastisch verlaufen: Das Elektron kann dem Atom Energie übertragen. Die Quecksilberatome können jedoch nicht jede beliebige Energie aufnehmen, sondern nur jeweils so viel, als ihren Anregungsspannungen entspricht. Diese Energiewerte sind aus dem Termschema¹ zu entnehmen. Z. B. beträgt die geringste Anregungsenergie 4,66 Volt. Die nächst höheren liegen bei 4,86, 5,43, 6,67, 7,7 . . . Volt. Steigert man also allmählich die Elektronengeschwindigkeit, so tritt erstmalig bei 4,66 Volt die Möglichkeit einer Energieübertragung an das Quecksilberatom ein. Und zwar wird dann der 2^3P_0 -Zustand erreicht.

Der Nachweis der unelastischen Stöße ist FRANCK und HERTZ (29) gelungen. Ihre Methode bestand darin, zu zeigen, daß Elektronen bei 4,9 Volt tatsächlich Energieverluste im Quecksilberdampf erleiden können. Das gleiche ergibt die Untersuchung der angeregten Atome, und zwar ihrer Lichtemission, welche auf die Anregung folgen kann. Nicht jede Anregung ist mit Lichtemission verbunden. Z. B. tritt bei der Anregung des 2^3P_0 -Terms kein Licht auf, da der Übergang

vom Grundzustand aus zwar durch Stoß erzwungen werden kann, hingegen ein spontaner Übergang nach dem Grundzustand zurück unter Strahlung verboten ist. Dagegen ist der Übergang vom 2^3P_1 -Zustand nach dem Grundzustand mit Lichtemission der Linie 2537 verbunden. Die erste bei der Quecksilberanregung auftretende Linie ist also 2537. Der nächsthöhere Term ist wieder metastabil. Vom 2^1P_1 -Term geht die Linie 1849 aus, welche der Beobachtung schlecht zugänglich ist, da sie in der Luft absorbiert wird. Von dem nächsthöheren Term 2^3S_1 gehen drei Linien aus, 5461, 4358 und 4047. Die mittlere führt zum 2^3P_1 -Term und von diesem geht ja die Linie 2537 aus. Anregung des $2S_1$ -Terms gibt also Anlaß zur Ausstrahlung von vier Linien, 5461, 4358, 4047 und 2537. Bei Anregung höherer Terme kommen noch weitere Linien dazu. Je nach der Termanregung kann also ein ganz verschiedenes Quecksilberspektrum emittiert werden.

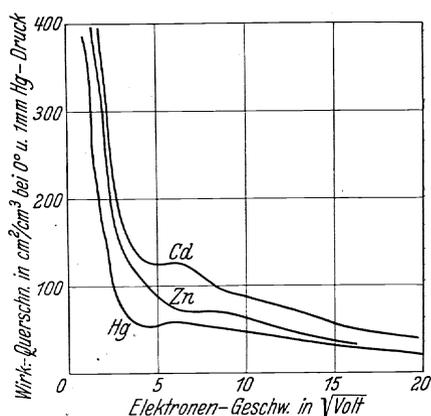


Abb. 1. Wirkungsquerschnitte des Cd und Zn. (Nach ROB. B. BRODE, Phys. Rev. 35, 507.)

¹ Siehe W. GROTRIAN: Graphische Darstellung der Spektren . . . Bd. 2, S. 79, Verlag Springer.

Wir fragen nun nach der Lichtausbeute bei Elektronenstoßanregung; und zwar erstens nach der Änderung der Intensität einer bestimmten Linie mit der Elektronengeschwindigkeit, zweitens nach der Intensitätsverteilung im Spektrum bei gegebener Elektronengeschwindigkeit und drittens nach der absoluten Ausbeute einer Linie bei vorgegebenen Anregungsbedingungen. Die Funktion, welche die Intensität einer Linie in Abhängigkeit von der Elektronengeschwindigkeit angibt, nennen wir nach SEELIGER (91) optische Anregungsfunktion. Sie ist von der sogenannten elektrischen Anregungsfunktion zu unterscheiden, welche die Wahrscheinlichkeit der Anregung eines Terms angibt. Hier interessiert im Hinblick auf Fragen der Lichtausbeute die optische Anregungsfunktion. Man kann die Anregungsfunktion auf verschiedene Weise definieren. Am besten definiert man sie als die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Elektron in einem Gas von gegebenem Druck auf einer bestimmten Wegstrecke ein Lichtquant einer bestimmten Wellenlänge anregt. BARTELS (2) bezieht die Anregungsfunktion auf wahren Stoß und berücksichtigt, daß der Wirkungsquerschnitt von der Geschwindigkeit abhängt. Hierdurch ändert sich hauptsächlich nur der Abfall der Anregungsfunktionskurven nach größeren Geschwindigkeiten, eine Verschiebung des Maximums der Anregungsfunktion ist nur bei wenigen Linien merklich. Sehr praktisch ist diese Definition der Anregungsfunktion jedenfalls nicht. Man wird umgekehrt außer dem Wirkungsquerschnitt, in welchen sämtliche ablenkende elastische und unelastische Stöße eingehen, aus der Lichtausbeute einen Anregungsquerschnitt für jede Linie und jeden Term berechnen (57). Man wird später auch berücksichtigen müssen, in welcher Weise die Anregungsquerschnitte von dem Winkel abhängen, unter welchem die Elektronen nach dem Stoß weiterfliegen. Aus Untersuchungen von M. RENNINGER (85), E. C. BULLARD u. H. S. W. MASSEY (10) sowie C. RAMSAUER und K. KOLLATH (83) ergibt sich, daß die Winkelabhängigkeit von Wirkungsquerschnitt und Anregungsquerschnitt eine ganz andere ist, so daß es schon aus diesem Grunde nicht angängig ist, die Anregungsfunktionen der Linien auf Wirkungsquerschnitt zu beziehen.

2. Abhängigkeit der Linienintensität von der Geschwindigkeit (Anregungsfunktion). Schon vor den bekannten Versuchen von FRANCK u. HERTZ sind GEHRCKE u. SEELIGER (34) durch visuelles Beobachten der Farbänderungen der Leuchtbahn eines Elektronenstrahls in verschiedenen Gasen auf eine Abhängigkeit der Anregungsbedingungen von der Geschwindigkeit der Elektronen aufmerksam geworden. Auch andere Autoren (31, 32, 33, 109, 84, 45, 46) zeigten, daß die Intensitäten der einzelnen Linien und Bandengruppen sich dabei in ganz verschiedener Weise und unabhängig voneinander änderten. Im Zusammenhang mit Messungen der Intensität von Linien im Glimmsaum des negativen Glimmlichts gab dann SEELIGER (89, 90) die in der Einführung wieder-

gegebene Definition der Anregungsfunktion (A.-F.). Neben den Beobachtungen am Glimmsaum hat dann SEELIGER (89) zur Messung der A.-F. die Methode der gebremsten Kathodenstrahlen ausgebildet. Die Messungen in Stickstoff ergaben, daß die zweite positive Bandengruppe stark nur durch langsame Kathodenstrahlen unter 20 Volt, die Banden der negativen Gruppe am stärksten von sehr schnellen Strahlen angeregt werden. Weitere Beobachtungen in Wasserstoff, Argon und Neon (92, 95) bei kleinen Stromdichten und geringen Gasdrucken geben schon ganz gut die relative Lage der Anregungsmaxima zueinander wieder. So findet SEELIGER, daß die Anregungsmaxima der BALMER-Linien bei wesentlich höheren Geschwindigkeiten der Elektronen liegen als die der Moleküllinien des Wasserstoffs. Das Maximum der BALMER-Linien rückt für die höheren Glieder der Serie nach höheren Geschwindigkeiten. H_{β} erreicht schon für 60 Volt, H_{γ} erst für 110 Volt maximale Intensität. Ebenfalls in Wasserstoff messen dann HUGHES u. LOWE (47) als erste die Anregung der Linien in einem feldfreien Raum und bei Variation der Geschwindigkeit der anregenden Elektronen in Stufen. Abgesehen von der Bestätigung der Ergebnisse von SEELIGER finden sie, daß die roten Linien des Viellinienspektrums einen starken Intensitätsabfall hinter einem Intensitätsmaximum in der Nähe der Anregungsspannung (A.-Sp.), dagegen die grünen und blauen Linien nach einem Maximum zwischen 30 und 40 Volt nur geringe Intensitätsabnahme zeigen. Es sind dies bisher die einzigen Messungen an Wasserstoffmoleküllinien und daher besonders erwähnenswert, obwohl HUGHES u. LOWE ohne Anwendung von Intensitätsmarken zur Bestimmung der Gradationskurve der photographischen Platte nur auf Grund einfacher Schwärzungsmessungen der Linien höchstens den qualitativen Verlauf der A.-F. angeben können. Dasselbe gilt für ihre Untersuchung im Heliumspektrum (48). Sie finden aber schon, daß die A.-F. charakteristisch für die einzelnen Serien sind und daß innerhalb einer Serie der Intensitätsanstieg für höhere Glieder steiler ist. Die Heliumlinien waren noch öfters Gegenstand der Untersuchungen anderer Autoren (105, 3, 68, 61, 80). Die Messungen sind bei sehr hohen Drucken gemacht und haben nichts neues gebracht.

Die Reihe der Arbeiten über die A.-F. der Quecksilberlinien wird eingeleitet durch die Messungen von WHITE (111). Sie ergaben an den drei ersten Triplets $2^3P_{0,1,2} - m^3S_1$, daß die A.-F. der Linien vom gleichen oberen Term identisch sind. WHITE führt auch die erste Messung der A.-F. der Quecksilberresonanzlinie 2537 aus. Sie wird dann mehrfach wiederholt (37, 39, 14) mit dem gleichen Ergebnis. Eine sorgfältige Messung hat zuletzt OSTENSEN (78) für diese Linie durchgeführt. Zur Vermeidung von Sekundärelektronen, die durch primäre Elektronen an den Rändern der Blenden ausgelöst werden können, bündelt er den Elektronenstrahl durch ein longitudinales Magnetfeld von 200 Gauß

und macht den Elektronenstrahl enger als die benutzten Blenden. Er bekommt in guter Übereinstimmung mit HANLE u. WHITE das Maximum 1,1 Volt hinter der A.-Sp. 1 Volt später ist die Intensität schon auf die Hälfte im Maximum gesunken.

MICHELS (66) versucht bei seinen Messungen die Breite der Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen durch eine rechnerische Korrektion zu eliminieren und erhält ein sehr überraschendes Resultat, nämlich sowohl für die Singulett- als auch die Triplettlinien ein sehr steiles Maximum innerhalb 2 Volt hinter der A.-Sp. Das Ergebnis steht im

Widerspruch mit den theoretisch zu erwartenden Kurven. Es ist zweifelhaft, ob die von ihm benutzte Korrektion erlaubt ist.

In neuester Zeit haben ORNSTEIN u. LINDEMAN (77) die A.-F. von H_α und H_β bei Anregung des atomaren Wasserstoffs gemessen. Wasserstoff liegt unter gewöhnlichen Bedingungen nur in Molekülform vor. ORNSTEIN u. LINDEMAN regen daher feuchten Wasserstoff in einem Woodschen Rohr an, spalten dadurch die Moleküle fast vollständig in Atome und pumpen diese aus der Mitte der Entladung durch ein Querrohr schnell ab. Im Querrohr regen sie dann in einer Elektronenstoßanordnung die Atome an. Die vorläufig mitgeteilten Kurven von H_α und H_β besitzen zwei Maxima, was in Übereinstimmung mit

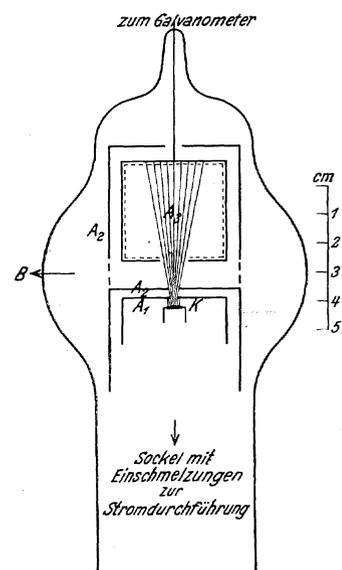


Abb. 2. Elektronenstoßrohr zur Messung von Anr.-Funktionen. (Nach HANLE-SCHAFFERNICHT, Ann. der Physik 6, 910.)

ELSASSER (siehe weiter unten unter Theorie) auf die verschiedene Lage der Maxima für die beiden Feinstrukturkomponenten deutet.

In den bisher besprochenen Arbeiten wurde entweder das Leuchten eines gebremsten Kathodenstrahls oder das Leuchten in einem feldfreien Raum beobachtet, in den die Elektronen nach einmaliger Beschleunigung zwischen Glühkathode und Gitter eintreten können.

Bei Verwendung der einfachen Elektronenstoßanordnung mit einem beschleunigten Feld besteht aber immer die Schwierigkeit darin, daß bei geringen Elektronengeschwindigkeiten die Ströme sehr klein sind. Steigerung der Stromdichte kann gefährlich werden wegen der Feldverzerrung durch Raumladungen. Daher ging W. HANLE nach seinen ersten Anregungsmessungen an der Quecksilberresonanzlinie 2537, wo man wegen der großen Intensität mit verhältnismäßig schwachen Strömen auskommen konnte, zu einer Doppelfeldmethode über. Sie ist in Abb. 2

skizziert und wurde bei einer großen Zahl von Messungen von A.-F. von Helium- und Neonlinien (von HANLE 40, 41, 42), Quecksilberlinien (von SCHAFFERNICHT 67) und Cadmium- und Zinklinien (von LARCHÉ 57) benutzt. Als Elektronenquelle dient eine Äquipotentialkathode K , ein mit Barium belegtes Nickelblech. Die Elektronen werden zuerst durch ein zwischen der Kathode und einer ersten Anode A_1 liegendes Feld von etwa 80 Volt beschleunigt und zwischen der Anode A_1 und der zweiten Anode A_2 durch ein Gegenfeld auf die gewünschte Geschwindigkeit wieder abgebremst. Durch ein Loch in A_1 und ein mit einem engmaschigen Nickelnetz bedecktes weiteres Loch in A_2 wurde ein definiertes Strahlenbündel ausgesondert. Dieses durchlief den Beobachtungsraum B und trat durch ein Loch in die als FARADAY-Käfig ausgebildete Auffangelektrode A_3 ein. Die ganze Anordnung ist auf einen Glühlampensockel montiert und in ein weites Glasrohr eingeschmolzen. Die aus dem feldfreien Raum B austretende Strahlung wird auf den Spalt eines Spektrographen oder auf eine Photozelle abgebildet. Mit einer solchen Anordnung ist es verhältnismäßig einfach, A.-F. von Gasen oder leicht verdampfbaren Metallen zu untersuchen. Sehr gute Resultate ergeben Quecksilber, Cadmium und Zink, da deren stärkste Linien der Beobachtung leicht zugänglich sind und man mit verhältnismäßig geringem Dampfdruck auskommt, bei Quecksilber mit 10^{-3} mm, bei

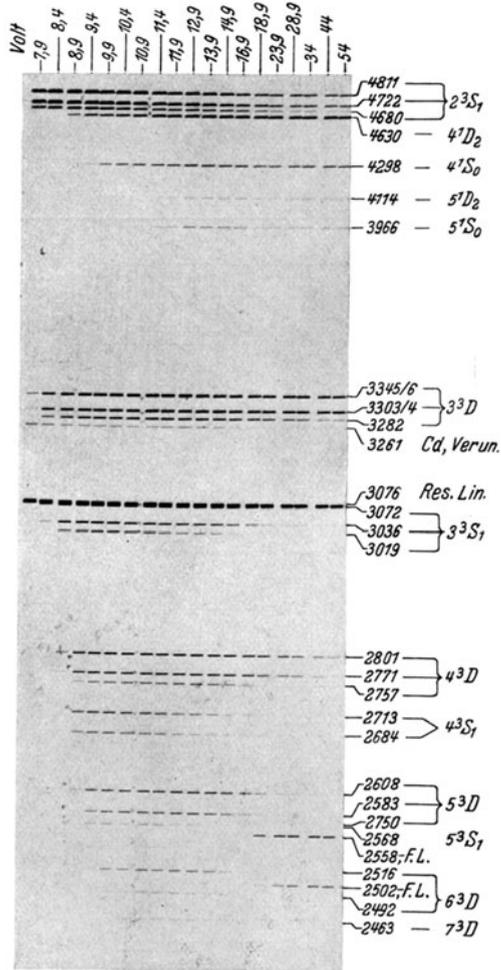


Abb. 3. Spektrogramm zur Messung von Anr.-Funktion der Zinklinien. (Aus K. LARCHÉ, Z. Physik 67, 449.)

cadmium und Zink $2 \cdot 10_{-3}$ mm. Die Abb. 3 zeigt ein Spektrogramm, wie es zur photographischen Bestimmung der A.-F. hergestellt wurde. Die einzelnen Spektren sind nacheinander bei verschiedenen Spannungen aufgenommen, die Belichtungszeit, der Elektronenstrom und der

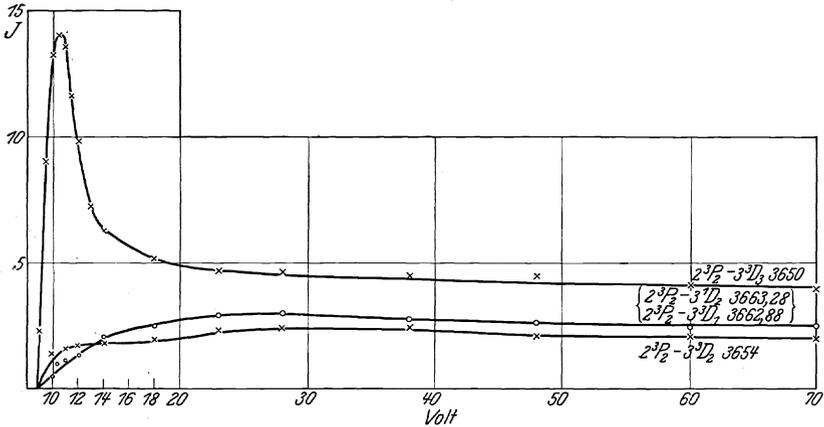


Abb. 4. Anr.-Funktionen von Quecksilberlinien. (Aus W. SCHAFFERNICHT, Z. Physik 62, 137).

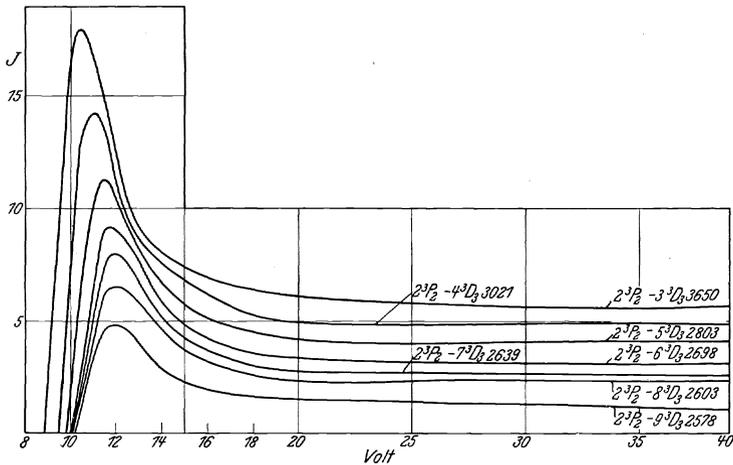


Abb. 5. Anr.-Funktionen von Hg Linien mit verschobener Optimalspannung. (Nach SCHAFFERNICHT, Z. Physik 62, 117).

Dampfdruck blieben konstant. Man erkennt deutlich das sukzessive Einsetzen der Linien bei verschiedenen A.-Sp., das Anwachsen der Intensität bis zu einem Maximum und den späteren Abfall. Besonders steil ist der Anstieg bei den Tripletlinien. In den Abb. 4 und 5 ist die aus der Schwärzung auf den Photogrammen zu entnehmende Intensität in Abhängigkeit von der Spannung, also die A.-F., aufge-

tragen. Die Ordinaten der einzelnen Linien sind nicht miteinander vergleichbar.

Man erkennt folgende Gesetzmäßigkeiten: die Tripletlinien haben ein steiles Maximum der A.-F., die Singulettlinien im allgemeinen ein flacheres. Am steilsten ist das Maximum der 3S_1 -Terme. Die folgenden Tabellen 1 bis 4 geben die Differenz zwischen der Optimalspannung (Spannungswert im Anregungsfunktionsmaximum) und der A.-Sp. aller bei Quecksilber, Cadmium und Zink untersuchten Ausgangsterme von Spektrallinien.

Tabelle 1. Bogenlinien des Quecksilbers.

Wellenlänge Å	Termbezeichnung	Maximum der Ausbeute (Volt)	Wellenlänge Å	Termbezeichnung	Maximum der Ausbeute (Volt)
6234	$2^1S_0 - 5^1P_1$	45	3027	$2^3P_2 - 4^1D_2$	30
6123	?	11	3023	$2^3P_2 - 4^3D_2$	12 u. 30
6072	$2^3S_1 - 4^1P_1$	45	3021	$2^3P_2 - 4^3D_3$	11,2
5790	$2^1P_1 - 3^1D_2$	30	2968	$2^3P_0 - 3^3D_1$	12
5769	$2^1P_1 - 3^3D_2$	11 u. 30	2925	$2^3P_2 - 4^3S_1$	11—11,2
5675	$2^3S_1 - 5^1P_1$	45	2893	$2^3P_1 - 3^3S_1$	10,5—10,6
5461	$2^3P_2 - 2^3S_1$	9,2—9,5	2856	$2^3P_1 - 3^1S_0$	10,2—10,5; 35
4916	$2^1P_1 - 3^1S_0$	10,2—10,5; 35	2806	$2^3P_2 - 5^1D_2$	30
4358	$2^3P_1 - 2^3S_0$	9,2—9,5	2803	$2^3P_2 - 5^3D_3$	11,5—11,6
4347	$2^1P_1 - 4^1D_2$	30	2759	$2^3P_2 - 5^3S_1$	11,5
4339	$2^1P_1 - 4^3D_2$	12 u. 30	2752	$2^3P_0 - 3^3S_1$	10,5—10,6
4108	$2^1P_1 - 4^1S_0$	10,6; 35	2698	$2^3P_2 - 6^3D_3$	11,7
4077	$2^3P_1 - 2^1S_0$	11—12 u. 35	2700	$2^3P_2 - 6^1D_2$	30
4047	$2^3P_0 - 2^3S_1$	9,2—9,5	2655	$2^3P_1 - 4^1D_2$	30
3906	$2^1P_1 - 5^1D_2$	30	2654	$2^3P_1 - 4^3D_1$	12
3801	$2^1P_1 - 5^1S_0$	11—11,2 u. 35	2652	$2^3P_1 - 4^3D_2$	12 u. 30
3704	$2^1P_1 - 6^1D_2$	30	2639	$2^3P_2 - 7^3D_3$	11,9
3663	$2^3P_2 - 3^1D_2$	30	2603	$2^3P_2 - 8^3D_3$	12
3662	$2^3P_2 - 3^3D_1$	12	2578	$2^3P^3 - 9^3D_3$	12
3654	$2^3P_2 - 3^3D_2$	11 u. 30	2576	$2^3P_1 - 4^3S_1$	11—11,2
3650	$2^3P_2 - 3^3D_3$	10,5	2537	$1^1S_0 - 2^3P_1$	6,5
3592	$2^1P_1 - 7^1D_2$	30	2534	$2^3P_0 - 4^3D_1$	12
3524	$2^1P_1 - 8^1D_2$	30	2482	$2^3P_1 - 5^3D_2$	12
3341	$2^3P_2 - 3^3S_1$	10,5—10,6	2464	$2^3P_0 - 4^3S_1$	11—11,2
3131	$2^3P_1 - 3^1D_2$	30	2446	$2^3P_1 - 5^3S_1$	11,5
3131	$2^3P_1 - 3^3D_1$	12	2400	$2^3P_1 - 6^1D_2$	30
3125	$2^3P_1 - 3^3D_2$	11 u. 30	2399	$2^3P_1 - 6^3D_2$	12

(Nach W. SCHAFFERNICHT, Z. Physik 62, S. 126.)

Linien, welche von einem Term ausgehen, haben identische A.-F., Linien, welche einer Serie angehören, besitzen A.-F., deren Maxima meist um den Betrag in der Voltskala verschoben sind, welcher der Differenz ihrer A.-Sp. entspricht, wie sehr deutlich aus der Abb. 5 zu entnehmen ist. Eine Abweichung zeigen indessen die Serien $2^3P_1 - m^3D_2$ von Cadmium (Abb. 6), hier liegen die Maxima alle bei der gleichen Spannung. In Abb. 7 sind noch einige Kurven dargestellt, welche zwei Maxima zeigen. Auf die Deutung soll erst später eingegangen werden.

Tabelle 2. Funkenlinien des Quecksilbers.

Hg II-Spektrum		Hg III-Spektrum		Hg IV-Spektrum	
2224	Maximum bei 55 Volt	3090	Maximum bei 200—300 Volt	2572	Maximum bei 400 Volt
2260		3312		2810	
2262		3556		2859	
2847		4797		2992	
2935	Maximum bei 90 Volt			3114	
2947				3832	
3209				3968	

(Nach W. SCHAFFERNICHT, Z. Physik 62, S. 133.)

Tabelle 3. Bogenlinien des Cd und Zn.

Kombination	Cadmium			Zink		
		Anregungs- spannung	Optimal- spannung		Anregungs- spannung	Optimal- spannung
$2^1P_1-3^1D_2$	6438	7,3	12,0—12,5	6362	7,7	12,5
$2^3P_2-2^3S_1$	5086	6,4	7,8—7,9	4811	6,6	8,4
$2^3P_1-2^3S_1$	4800	6,4	7,8—7,9	4722	6,6	8,4
$2^1P_0-2^3S_1$	4678	6,4	7,8—7,9	4680	6,6	8,4
$2^1P_1-4^1D_2$	4663	8,1	12,9—13,4	4630	8,4	13,2
$2^1P_1-4^1S_0$	4307	8,3	10,5 u. 13	4298	8,7	11,5 u. 13,9
$2^1P_1-5^1D_2$	—	—	—	4114	8,8	13,5
$2^1P_1-5^1S_0$	3982	8,5	10,5 u. 13	3966	8,9	11,5 u. 12,9
$2^1P_1-6^1S_0$	—	—	—	3800	9,0	11,0 u. 12,9
$2^3P_2-3^3D_2$	3613	7,4	10—11	3345	7,7	11—12
$2^3P_2-3^3D_3$	3611	7,4	9,3—9,5	3346	7,7	11—12
$2^3P_1-3^3D_2$	3466	7,4	10,4	3303	7,7	12,0—12,5
$2^3P_1-3^3D_1$	3468	7,4	9,6	3303	7,7	12,0—12,5
$2^3P_1-3^1D_2$	3500	7,3	12,3	—	—	—
$2^3P_0-3^3D_1$	3404	7,4	9,6	3282	7,7	11—12
$1^1S_0-2^1D_1$	3261	3,8	4,3	3076	4,0	4,9
$2^3P_2-5^3S_1$	3253	7,7	8,8	3072	8,1	9,9
$2^3P_1-3^3S_1$	3133	7,7	8,8	3036	8,1	9,9
$2^3P_0-3^3S_1$	3081	7,7	8,8	3019	8,1	9,9
$2^3P_2-4^3D_3$	2981	8,0	10,1	2801	8,5	etwa 12
$2^3P_1-4^3D_2$	2881	8,0	10,4	2771	8,5	12,0—12,5
$2^3P_0-4^3D_1$	2837	8,0	10,2	2752	8,5	etwa 12
$2^3P_2-4^3S_1$	2868	8,2	9,3	2713	8,6	10,4
$2^3P_1-4^3S_1$	2775	8,2	9,3	2684	8,6	10,4
$2^3P_0-4^3S_1$	2713	8,2	9,3	2671	8,6	10,4
$2^3P_2-5^3D_3$	2764	8,4	10,4	2609	8,8	12,0—13,0
$2^3P_1-5^3D_2$	2678	8,4	10,4	2583	8,8	12,0—12,5
$2^3P_0-5^3D_1$	—	—	—	2570	8,8	12,0—12,5
$2^3P_2-3^3S_1$	—	—	—	2568	8,9	10,7
$2^3P_1-5^3S_1$	—	—	—	2530	8,9	10,7
$2^3P_2-6^3D_3$	2661	8,6	10,5	2516	9,0	12,0—13,0
$2^3P_1-6^3D_2$	2580	8,6	10,4	2492	9,0	12,0—13,0
$2^3P_2-7^3D_3$	2602	8,7	10,6	—	—	—
$2^3P_1-7^3D_2$	2526	8,7	10,4	—	—	—
$2^3P_2-8^3D_3$	2568	8,7	10,7	—	—	—
$2^3P_1-8^3D_2$	2495	8,7	10,4	—	—	—
$1^1S_0-2^1P_1$	2288	5,4	25—35	—	—	—

(Nach K. LARCHÉ, Z. Physik, Bd. 67, S. 460.)

Tabelle 4. Funkenlinien des Cd und Zn.

	Wellenlänge	Anregungsspannung	Optimalspannung	
Zn II	2558	20,3	45	
	2502			
	5894	17,2	90	
	2749			
	2573	19,5	45	
3250				
Cd II	3536	18,2	80—90	
	4416			
	2313	20,0		
	2931			
	2265	14,4		110—130
	2815			80—90
Cd III	2620	50—60	200	
	3040			
	2768			
	2504			
	2420			

(Nach K. LARCHÉ, Z. Physik, Bd. 67, S. 467.)

Verhältnismäßig leicht lassen sich auch die A.-F. der Edelgaslinien messen. Untersucht sind Helium und Neon. Allerdings ist die Intensität der meisten im sichtbaren gelegenen Heliumlinien schwächer als der Quecksilberlinien. Das Neonspektrum ist überdies in dem photographisch ungünstigen roten Spektralgebiet gelegen. Man muß daher verhältnismäßig hohen Druck nehmen.

Abb. 8 zeigt ein bei Helium gewonnenes Spektrogramm. Die Spannung wurde in neun Stufen variiert. Der Strom blieb konstant. Das Spektrum erstreckt sich von der intensiven grünen Heliumlinie 5016 bis zu der starken im nahen Ultraviolett gelegenen Linie 3888. Linien gleicher Serie sind durch gleiche Zeichen am unteren Teile des Spektrogramms kenntlich gemacht. Man sieht deutlich, daß manche Linien schon bei 30 Volt ein Maximum der Schwärzung also auch der Intensität haben und dann stark abfallen, während andere Linien in diesem Geschwindigkeitsbereich noch immer intensiver werden. Bei den mit gleichen Zeichen versehenen Linien gleicher Serie fällt die Ähnlichkeit des Schwärzungsverlaufs also der A.-F., ohne weiteres ins Auge. Abb. 9 zeigt einige Anregungsfunktionskurven. Auch hier gilt die Regel: Tripletlinien steiles Maximum, Singulettlinien flaches Maximum.

Nicht in vollständiger Übereinstimmung mit diesen Messungen stehen die Untersuchungen von ELENBAAS (20). Letzterer findet bei einigen Heliumlinien zwei Maxima der A.-F. Wir werden auf diesen Punkt später zurückkommen.

Ganz ähnlich sind die Ergebnisse für Neon. Abb. 10 gibt ein Beispiel.

Auch bei einigen Funkenlinien ist die A.-F. gemessen. Abb. 11 zeigt die A.-F. von Funkenlinien des Quecksilbers, Abb. 12 von Funkenlinien des Zinks. Auch im Funkenspektrum sind zwei Typen von A.-F.

zu finden. Linien des Dublettsystems haben ein steileres Maximum als die Linien des Quartettsystems.

A. E. LINDH (63) hat die A.-F. des Bandenkopfes von 3914 \AA bei Stickstoff untersucht und 3 Maxima bei 80 Volt, 160 Volt und 270 Volt

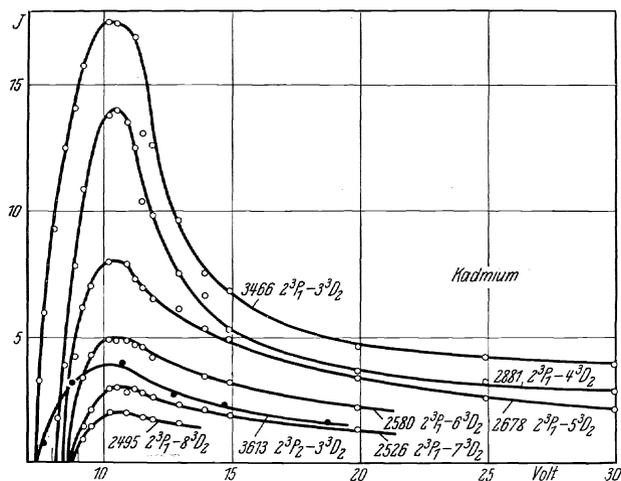


Abb. 6. Anr.-Funktionen der Serie $2^3P_1 - m^3D_2$. (Aus K. LARCHÉ, Z. Physik 67, 455.)

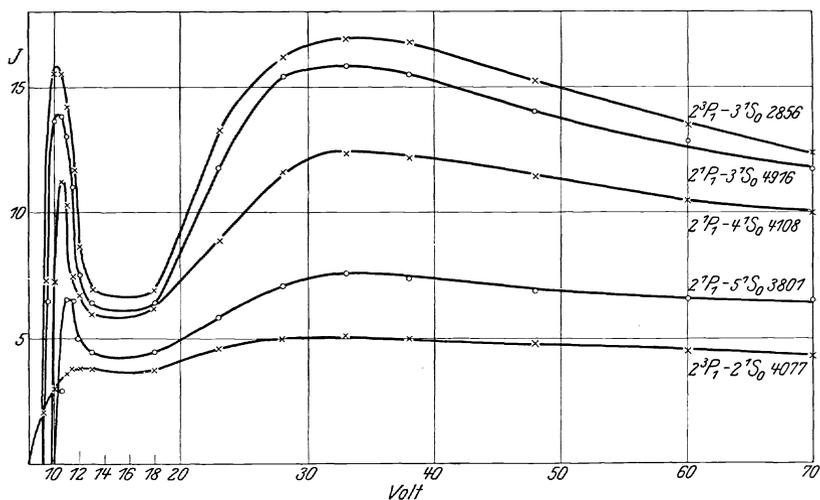


Abb. 7. Anr.-Funktionen von Quecksilberlinien, Ausgangsterme m^1S_0 . (Aus W. SCHAFFERNICHT, Z. Physik 62, 123.)

erhalten. Über die A.-F. im Viellinienspektrum des Wasserstoffs ist schon weiter oben berichtet.

Zur Untersuchung der Anregungsvorgänge beim Elektronenstoß eignet sich auch die positive Säule einer Glimmentladung, da als ge-

sichert anzusehen ist, daß in dieser überwiegend reine Stoßanregung erfolgt (siehe auch später S. 300). SEELIGER (98) hat schon vor längerer Zeit in dem Übergangsgebiet vom FARADAYSchen Dunkelraum zur positiven Säule den Intensitätsverlauf von Linien gemessen. Die Intensität der Linien steigt vom fast nichtleuchtenden Dunkelraum bis in die positive Säule stark an und erreicht für die verschiedenen Linien in verschiedener Entfernung Maxima, die in umgekehrter Reihenfolge liegen wie im Glimmsaum, da die anregenden Elektronen zwischen Dunkelraum und erster Schicht stark beschleunigt werden. In neuerer Zeit haben LAU u. REICHENHEIM (25, 59, 60) diesen Tatbestand in Wasserstoff bestätigen können.

Durch Beimischung von Gasen mit geringerer Ionisierungsspannung erreichen sie, daß das Potential an dieser Stelle nur langsam ansteigt und die verschiedenen Linien je nach ihrer A.-Sp. gut getrennt räumlich hintereinander erscheinen. Diese Methode der „Anregungsdispersion“ ist auch zur Bestimmung des ungefähren Verlaufs der A.-F. anwendbar. So schließt FINKELNBURG (26) aus der Schwärzungsverteilung des Kontinuums des Wasserstoffmoleküls auf eine ganz steile, eng begrenzte Anregung. Solche A.-F. besitzen aber nach HANLE, SCHAFFERNICHT und LARCHÉ nur Übergänge von Triplettermen, die durch Anregung aus einem Singulettterm entstanden sind. Damit kann FINKELNBURG die Einordnung des Wasserstoffmolekülkontinuums in einen Übergang von einem Triplet- Σ -Zustand des Moleküls bestätigen. Ferner ordnet er einige Linien des Viellinienspektrums des Wasserstoffs Übergängen in einem Triplet- und Singulettssystem zu, an Hand von steilen und flachen A.-F. dieser Linien. Ebenso kann er angesichts der schmalen A.-F. der Linien der ersten und zweiten positiven Gruppe des Stickstoffmoleküls die Linien Übergängen in einem Triplettsystem des Moleküls zuschreiben.

Feinstruktur der Anregungsfunktion. Ungewiß ist noch, ob die Anregungsfunktionskurven eine Feinstruktur besitzen. Schon SCHAFFERNICHT (87) hat bei mehreren Kurven zwei Maxima erhalten, und zwar bei den Linien der Serien $2^1P_1 - m^1S_0$, $2^1P_1 - m^3D_2$, $2^3P_1 - m^3D_2$ und $2^3P_2 - m^3D_2$, während nach LARCHÉS (57) Messungen an Cadmium und

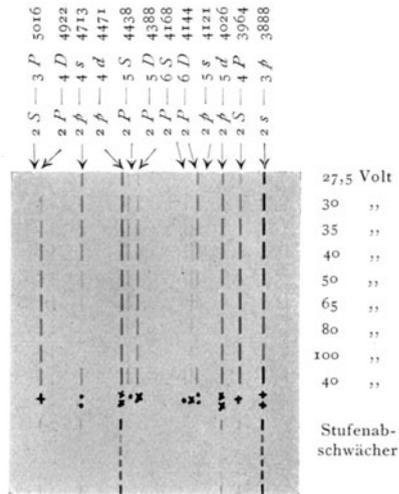


Abb. 8. Spektrogramm zur Messung der Anr.-Funktionen der Heliumlinien. (Aus W. HANLE, Z. Physik 56, 104.)

Zink nur die Linien der Serie $2^1P_1 - m^1S_0$ eine solche Anomalie haben. SIEBERTS (101) hat nun auch bei einigen Quecksilberlinien, welche in der SCHAFFERNICHTSchen Anordnung bestimmt kein zweites Maximum der A.-F. zeigen, ein solches zweites Maximum gefunden. Auch CROZIER (14) hat bei den A.-F. einiger Quecksilberlinien Unstetigkeiten ge-

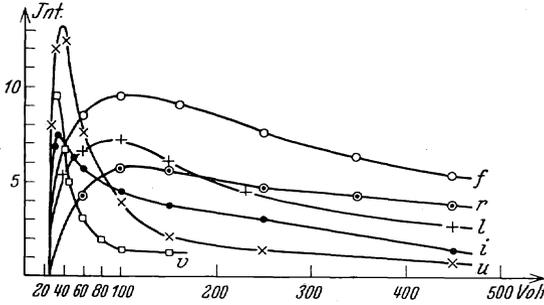


Abb. 9. Anregungsfunktionen von Hg Linien.
 f 5060 $2S-3P$ r 3964 $2S-4P$ l 4388 $2P-5D$
 i 4471 $2p-4d$ u 3888 $2s-3p$ v 4121 $2p-5s$
 (Nach HANLE, Physikal. Z. XXX, 23, 902.)

Endlich haben ELENBAAS (20) und MICHELS (66) bei einigen Heliumlinien ein zweites Maximum erhalten.

Solche doppelte und mehrfache Maxima der A.-F. können verschiedene Ursache haben. Zunächst besteht die Möglichkeit, daß eine bei kleinen Elektronengeschwindigkeiten bestehende Raumladung

beim Überschreiten der Ionisierungsspannung verschwindet, dadurch eine sprunghafte Änderung der Lichtausbeute eintritt und ein zweites nicht reelles Maximum vortäuscht. Zweitens kann bei verhältnismäßig hohem Gasdruck ein gegenseitiger Energieaustausch stattfinden. Dies wird besonders wahrscheinlich sein zwischen Niveaus nahezu gleicher Energie,

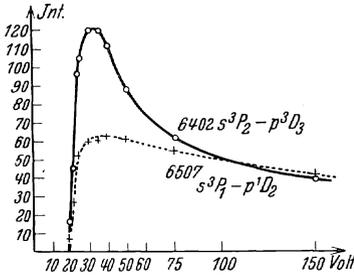


Abb. 10. Anregungsfunktionen von Ne Linien.
 (Nach HANLE, Physikal. Z. XXX, 23, 903.)

also z. B. zwischen einem Singulett-D-Term und einem entsprechenden Triplett-D-Term. Bei Helium z. B. besteht sehr leicht die Möglichkeit, daß Atome vom 3^1P -Term bei einem Stoß mit Heliumatomen im Grundzustand entweder selbst in den 3^3D -Zustand übergehen oder dem anderen Atom diese Energie übertragen. Dann wird sich in der gemessenen A.-F. des einen Terms die A.-F. des anderen Terms durch Überlagerung

eines zweiten Maximums bemerkbar machen. Experimentelle Untersuchungen der A.-F. müssen diese beiden Fehlerquellen natürlich zu vermeiden suchen.

Wir kommen nun zu Erklärungen einer reellen Feinstruktur der A.-F. Zunächst ist denkbar, daß die einzelnen Feinstrukturkomponenten, aus denen z. B. die Quecksilberlinien bestehen, verschiedene A.-F. besitzen. Unveröffentlichte gelegentliche Beobachtungen im Halleschen Institut scheinen dafür zu sprechen, daß die A.-F. der Feinstruktur-

komponenten der Quecksilberlinien nicht identisch sind. Auch die Andeutung eines zweiten Maximums bei der von LARCHÉ gemessenen A.-F. der Cadmiumresonanzlinie 2288 möchten wir auf die Überlagerung zweier Hyperfeinstrukturkomponenten der Linie schieben. Ob tatsächlich hierdurch verschiedene Maxima bei einer Linie zustande kommen können, müssen erst weitere Untersuchungen zeigen. Die naheliegenste

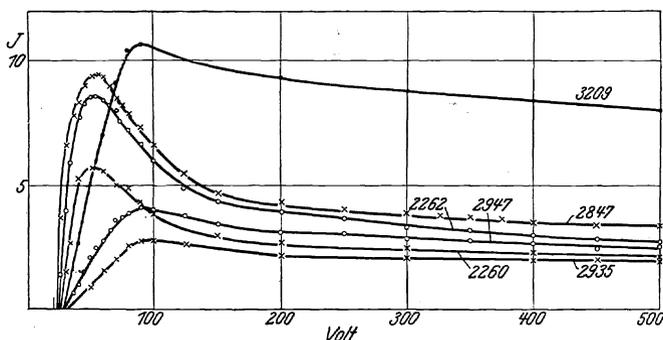


Abb. 11. Anr.-Funktionen von Funkenlinien des Hg. (Nach W. SCHAFFERNICHT, Z. Physik 62, 132, Fig. 19.)

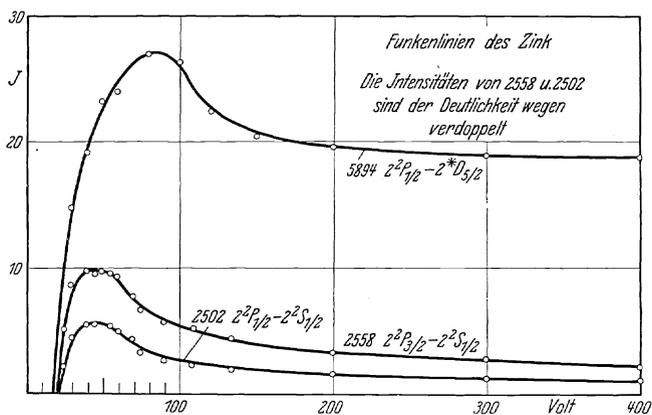


Abb. 12. Anr.-Funktionen von Funkenlinien des Zink. (Aus K. LARCHÉ, Z. Physik 67, 465.)

Erklärung mehrerer Maxima ist die, daß die A.-F. einer Linie sich zusammensetzt aus der A.-F. des Terms, von dem die Linie ausgeht, und den A.-F. höherer Terme, welche durch Kaskadensprünge erst in den betrachteten Term übergehen. Nach dieser Auffassung müßten sogar alle A.-F. eine Feinstruktur besitzen, bestehend aus unzähligen feinen Buckeln oder Zacken. Maßgebend für die Höhe dieser Buckel ist die Wahrscheinlichkeit der Auffüllung eines Zustands von oben durch die Kaskadensprünge verglichen mit der Anregung durch direkten

Stoß. Vielleicht sind die A.-F., welche SIEBERTS und CROZIER gemessen haben, so zu erklären.

Wir können über diesen Punkt heute noch keine quantitativen Aussagen machen. L. S. ORNSTEIN, H. C. BURGER u. W. KAPUSCINSKI (73) haben für die 2^3P -Zustände des Heliums eine Abschätzung gemacht. Diese Zustände können nur durch die Linien der Serien $2P-mD$ und $2P-mS$ entstehen und durch Emission der Linie $2S-2P$ verloren gehen. Ist die Besetzung der 2^3P -Zustände wesentlich durch Auffüllung von oben bedingt, so muß die Summe der Sprungzahlen (Zahl der Quantenübergänge) aller dieser Linien der Serien $2P-mD$ und $2P-mS$ vergleichbar sein mit der Sprungzahl für die Linie $2S-2P$. Nun ist der Abfall der Intensitäten in diesen Serien derart, daß man sich auf die Messung der ersten Linien beschränken kann. ORNSTEIN, BURGER u. KAPUSCINSKI haben die absoluten Intensitäten gemessen und auf Sprungzahlen umgerechnet. Ihr Ergebnis lautet: Es können die 2^3P -Zustände höchstens zu einem Viertel durch Kaskadensprünge von oben verursacht sein. Wahrscheinlich ist der Prozentsatz noch geringer. Wie weit dies für höhere Terme gilt, ist vorläufig nicht zu entscheiden. Berücksichtigen muß man, daß die Anregungswahrscheinlichkeit der höheren Terme durch direkten Elektronenstoß kleiner ist als die der niederen, so daß sich insofern ein Einfluß von Kaskadensprüngen auf die Besetzungszahl eher bemerkbar machen könnte. Dies wird aber weitaus dadurch kompensiert, daß nun weniger Übergänge von höheren Termen aus möglich sind. Die Ähnlichkeit der A.-F. für Linien gleicher Serie, welche von Termen verschiedener Laufquantenzahl ausgehen, zeigt, daß, wenn Kaskadensprünge für die Besetzung der unteren Terme keine Rolle spielen, dies noch weniger für die höheren Terme der Fall sein kann. Auch für Wasserstoff haben ORNSTEIN und LINDEMAN ähnliche Resultate erhalten, über welche später berichtet wird. Damit soll nicht gesagt sein, daß die Kaskadensprünge überhaupt keinen Einfluß auf die A.-F. haben. Insbesondere wird dies bei hohen Elektronengeschwindigkeiten durch Anwachsen der Ionisierungswahrscheinlichkeit und damit der Wiedervereinigung der Fall sein, doch ist es gut möglich, daß die hierdurch zu erwartenden Buckel so flach sind, daß sie kein eigentliches Maximum erzeugen können (13).

Experimentell ist die Frage nach der Feinstruktur der A.-F. sehr schwer zu entscheiden. Die geringe Helligkeit der Leuchterscheinungen gestattete es bis jetzt nicht, die Versuchsbedingungen ganz sauber zu machen. Dazu genügt nicht, daß die Beschleunigung der Elektronen in sehr kleinen Stufen von etwa 0,1 Volt variiert wird, während dabei die Inhomogenität mehr als 1 Volt beträgt; es muß vor allem Vorsorge getroffen werden, daß die Elektronen eine ganz einheitliche Geschwindigkeit von höchstens $\pm 0,1$ Volt haben. Man könnte daran denken, die RAMSAUERSche Untersuchungsmethode für Wirkungsquerschnitte auch

auf die Messung der A.-F. mit Elektronen einheitlicher Geschwindigkeit zu übertragen.

3. Theorie. Wir kommen jetzt zur theoretischen Deutung der Gestalt der A.-F. Die Überlegungen BARTELS (1), daß bei Variation der Geschwindigkeit der Elektronen nur die Anregung derjenigen Niveaus erfolgt, bei denen das Elektron die meiste Energie verliert, daß also die A.-F. eines Terms nur in dem Intervall zwischen der A.-Sp. dieses Terms und der A.-Sp. des nächsthöheren von Null verschieden ist, steht nicht im Einklang mit dem experimentellen Befund. FERMI (24) setzt die Stoßanregung in Analogie zu der Anregung durch Einstrahlung eines Lichtquants. Er zerlegt das veränderliche elektrische Feld des bewegten elektrischen Teilchens in einem Punkt durch ein Fourierintegral in harmonische Komponenten und setzt es gleich dem Feld, das in diesem Punkt herrschen würde, wenn er mit Licht äquivalenter Frequenzverteilung belichtet würde. Bei Kenntnis des Absorptionskoeffizienten des Atoms für das Licht in Abhängigkeit von der Frequenz kann dann die Wahrscheinlichkeit der Anregung durch das elektrische Teilchen angegeben werden. Er erhält etwa gleiche Größenordnung der Anregungswahrscheinlichkeit für die Linie λ 2537 wie sie SPONER (102) bei der Anregung durch Elektronenstoß gemessen hat.

Erfolgreicher erwies sich die von BORN (8) eingeführte Behandlung der Stoßvorgänge. Der Stoßvorgang wird als eine Beugungserscheinung aufgefaßt, bei der eine einfallende ebene Welle, die dem Elektron zugeordnet wird, an dem Atom zerstreut wird. Es wird die SCHRÖDINGERSche Wellengleichung für die Kombination Atom—Elektron unter der Randbedingung zu lösen versucht, daß die Lösung in einer Richtung im Unendlichen asymptotisch in die ebene Welle des ankommenden Elektrons übergeht. Von dieser Lösung interessiert das Verhalten der gestreuten Welle im Unendlichen, denn diese beschreibt das Verhalten des Systems nach dem Stoß. Die Rechnung ergibt, daß sich die gestörte Welle im Unendlichen als Superposition von ungestörten ebenen Wellen auffassen läßt. Die der gestreuten Welle zugeordnete Energie unterscheidet sich von der des ankommenden Elektrons gerade um h mal einer Frequenz des ungestörten Atoms. Welches Energiequant von dem Atom gerade aufgenommen wird, ist durch die Anfangsbedingung nicht festgelegt, es läßt sich nur die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten eines bestimmten Prozesses berechnen. Die SCHRÖDINGERSche Differentialgleichung wird mit Hilfe von Störungsrechnungen gelöst. Eine exakte Lösung des Stoßproblems ist also nicht durchführbar. Die Anwendung der BORNschen Stoßbehandlung bei dem Vorgang des Stoßes eines Elektrons mit atomarem Wasserstoff durch ELSASSER (21) zeigt, daß die Wahrscheinlichkeit der Stoßanregung sich qualitativ ebenso verhält wie die optische. Für sehr schnelle Teilchen werden beide proportional. ELSASSER gibt für die ersten Terme des atomaren Wasserstoffs die

Anregungsquerschnitte für verschiedene Energien der anregenden Elektronen an. Es ergibt sich ein Kurvenverlauf wie ihn die experimentell gemessenen A.-F. auch besitzen. Die Maxima für den ersten Term liegen bei 13,5 und 24 Volt bei einer A.-Sp. von 10,2 Volt. Die beiden Komponenten der Resonanzlinie besitzen die Maxima ihrer A.-F. bei verschiedenen Voltgeschwindigkeiten. Doppelte Maxima konnte ORNSTEIN bei den BALMER-Linien H_α und H_β auch nachweisen. Die Durchführung der BORNschen Stoßtheorie für besonders schnelle Teilchen durch BETHE (4) ergibt für den Stoß schneller Elektronen, daß der Anregungsquerschnitt angenähert proportional der optischen Übergangswahrscheinlichkeit, ferner umgekehrt proportional dem Quadrat der Geschwindigkeit der Elektronen und proportional dem Logarithmus von kinetischer Energie des Elektrons durch A.-Sp. ist. Mit besonderer Intensität werden also starke optische Übergänge angeregt, vor allem diejenigen, welche der Emission der Resonanzlinien entsprechen. Die Anregung eines Übergangs zu einem anderen Termsystem des Atoms durch Elektronenstoß ist unmöglich, solange man nicht explizit den Spin in Rechnung zieht, worauf WIGNER (113) aufmerksam gemacht hat. Neben dem Gang des Wirkungsquerschnittes mit der Energie der anregenden Elektronen für die tiefsten Wasserstoffterme, die mit den Ergebnissen von ELSASSER übereinstimmen, gibt BETHE auch die Darstellung für höhere Terme an.

Kürzlich haben dann MORSE u. STUECKELBERG (67) die rechnerische Erfassung der Stoßvorgänge auch auf kleine Geschwindigkeiten der Stoßpartner ausgedehnt. Die Ergebnisse für die A.-F. stimmen im funktionellen Verlauf gut mit den Ergebnissen von HANLE u. SCHAFFER-NICHT an Neon und Quecksilber überein. Es ergibt sich ferner, daß beim Stoß eines Ions mit einem Atom eine bedeutend geringere Anregungswahrscheinlichkeit als beim Stoß eines Elektrons mit einem Atom besteht, was in Übereinstimmung mit den später zu berichtenden Versuchen über Ionenstoßanregung ist. Die Anregung in ein anderes Termsystem durch Elektronenaustausch ergibt einen sehr steilen Anstieg der A.-F. hinter der A.-Sp. Zum gleichen Resultat kommen MASSEY u. MOHR (65), die bei Berücksichtigung des Elektronenaustausches die Wirkungsquerschnitte für die Elektronenstoßanregung der Terme des Heliums nach der BORNschen Stoßtheorie berechnet haben. Sie geben in einer kurzen Mitteilung das Ergebnis für die beiden tiefsten Terme des Ortho- und Parheliums in einem Diagramm wieder. In Übereinstimmung mit den Kurven von HANLE für die höheren Terme liegt ein steiles Maximum für den Tripletterm einige Volt oberhalb der A.-Sp., während der Singulettterm ein flaches Maximum etwa 15 Volt später besitzt. Die Wirkungsquerschnitte für höhere Terme, die dann mit den experimentell gemessenen A.-F. verglichen werden können, werden von MASSEY u. MOHR in Aussicht gestellt.

Der Unterschied der A.-F. der Singulett- und Tripletlinien bei einem Zweielektronensystem liegt in der Tatsache begründet, daß die Tripletterme vom Singulettzustand aus nur angeregt werden können durch den Wechsel des freien Elektrons gegen das Atomelektron. Dieser Austausch folgt aus einem von WIGNER (114) aus der Quantenmechanik abgeleiteten Erhaltungssatz. Nach diesem wird gefordert, daß für den Termwechsel im Stoßprozeß die Bedingung gilt, daß die Multiplizität des Gesamtsystems, Atom plus stoßendes Elektron, erhalten bleibt. Die Anregung eines Tripletterms von dem Singulettgrundterm aus erfolgt dadurch, daß ein Austausch des stoßenden Elektrons gegen das gebundene mit antiparallelem Spin geschieht. BEUTLER u. EISENSCHIMMEL (6) nehmen an, daß zu diesem Elektronenaustausch eine geraume Zeit (Resonanzzeit) erforderlich ist, daß also der Vorgang nur stattfinden kann, wenn das stoßende Elektron lange in der Wirkungssphäre des Atoms bleibt, d. h. bei kleiner über die Anregungsenergie hinausgehenden kinetischen Energie des Stoßelektrons. Die Anregung der Tripletterme von einem Singulettterm aus erfolgt also merklich nur innerhalb weniger Volt hinter der A.-Sp. in Übereinstimmung mit allen gemessenen A.-F. von Tripletzuständen.

4. Intensitätsverhältnisse von Linien. Die ersten und umfangreichsten Arbeiten sind im Utrechter Institut von ORNSTEIN und Mitarbeitern (70) ausgeführt worden. Die zahlreichen Messungen führten zur Aufstellung der bekannten SÖMMERFELD-ORNSTEIN-BURGERSchen Intensitätsregel für Multipletts. Die Regel lautet: Bei einem durch Kombination zweier mehrfacher Terme entstehenden Multiplett lasse man das eine Mal die Teilniveaus des Anfangs-, das andere Mal diejenigen des Endterms zusammenrücken; die Gesamtheit der von einem zusammengerückten Term nach den einzelnen Teilniveaus des anderen Terms führenden Linien verhalten sich wie die Gewichte $(2j+1)$ der Teilniveaus. Diese Regel ist fast allgemein bestätigt gefunden worden. Eine Abweichung zeigen alle Multipletts, deren Linien auch im ZEEMAN-Effekt sich anomal verhalten. Ebenso ist das Intensitätsverhältnis (I.-V.) des Dubletts der Alkalihauptserie für die höheren Glieder stark verschieden von dem geforderten 2:1.

Zur Messung des I.-V. wird allgemein die von DORGELO (16) dafür ausgearbeitete photographisch-photometrische Methode benutzt. Bei weit aufgespaltenen Linien muß die Empfindlichkeit der photographischen Platte mittels einer Lichtquelle bekannter Intensitätsverteilung, einem Kohlebogen, einer Wolframlampe oder Hefnerkerze geeicht werden. Bei größerer Aufspaltung der Multipletts kann man aus dem gemessenen I.-V. das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten errechnen, wenn man das I.-V. korrespondenzmäßig als das Verhältnis der Zahl der den einzelnen Linien zugeordneten Oszillatoren deutet. Diese Oszillatoren strahlen aber im Verhältnis der vierten Potenz ihrer

eigenen Frequenzen aus. Man muß daher die gemessenen Intensitäten noch mit ν^4 dividieren und kann dann das korrigierte I.-V. mit dem Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten vergleichen. Bei weit aufgespaltenen Multipletts hat sich dann auch gezeigt, daß erst die ν^4 -Korrektion eine befriedigende Übereinstimmung mit der Erwartung ergibt.

Als Beispiel für die Gültigkeit der Intensitätsregel mögen aus der großen Literatur über I.-V. die Ergebnisse an den weit aufgespaltenen Dubletts des Bariumfunkspektrums herangezogen werden (72). Das I.-V. von zwei *ps*-Dubletts ergab sich für 4900—4525 zu 100:69, erwartet 100:69, für 2771—2647 zu 100:60, erwartet 100:60, während das zusammengesetzte *pd*-Dublett 4166—4131—3892 das I.-V. 12:61:100 ergab, zu erwarten war genau dasselbe Verhältnis. Ebenfalls eine recht gute Übereinstimmung mit den Intensitätsregeln ist besonders für die Tripletts der scharfen Nebenserie der Alkali und Erdalkali, von *Cd* und *Zn* gefunden worden. Bei Elektronenstoßanregung findet LARCHÉ (57) bei *Cd* für drei Tripletts folgende Werte:

$$\begin{array}{l} I_{5086}:I_{4800}:I_{4678} = 100:73:30, \\ \text{erwartet} \quad . \quad . \quad 100:76:28, \\ I_{3253}:I_{3133}:I_{3081} = 100:63:25, \\ \text{erwartet} \quad . \quad . \quad 100:70:25, \\ I_{2868}:I_{2775}:I_{2713} = 100:63:40, \\ \text{erwartet} \quad . \quad . \quad 100:65:24. \end{array}$$

Eine strenge Gültigkeit der Intensitätsregeln ist überhaupt nur für Linien zu erwarten, die vom gleichen oberen Niveau ausgehen. Denn wie HANLE, SCHAFFERNICHT u. LARCHÉ gezeigt haben, richtet sich die Gestalt der A.-F. nach dem oberen Term der Kombination. Linien von verschiedenen oberen Niveaus besitzen auch verschiedene Formen der A.-F. Die I.-V. von Linien von verschiedenen oberen Termen müssen daher offenkundig von der angewandten Voltgeschwindigkeit der anregenden Elektronen abhängen. Besonders in der Nähe der A.-Sp., wie es der Fall bei dem hohen Druck der oft angewandten GEISSLER-Entladung ist, können große Intensitätsunterschiede bei geringen Geschwindigkeitsänderungen eintreten. So findet SCHAFFERNICHT (87) als Ursache des Unterschiedes zwischen den Resultaten von WOOD, ORNSTEIN-BURGER u. ENDE bei Bestimmung des I.-V. der Linien der Gruppe 3650, 3654 und 3663 des Quecksilbers die drei verschiedenen Typen der A.-F. für 3650 (Triplettypus), 3654 (doppeltes Maximum) und 3663 (Singuletttypus; siehe Abb. 4 auf S. 292). Das von WOOD u. ENDE gemessene I.-V. (100:50:50) liegt bei Elektronengeschwindigkeiten von über 40 Volt, das von ORNSTEIN-BURGER, davon ganz abweichende, gemessene (100:11:8!) bei Geschwindigkeiten von 11—12 Volt vor.

Eine Erweiterung der Summenregel auf ein erweitertes Multiplett der sich entsprechenden Linien des Singulett-Triplettsystems bei den

Erdalkalien, bei *Hg*, *Cd* und *Zn*, wie es ORNSTEIN u. BURGER versucht haben, ist daher bedenklich. Die gleiche Vorsicht ist bei der Aufstellung von Intensitätsformeln für den Intensitätsverlauf innerhalb einer Serie anzuwenden. SCHAFFERNICHT u. LARCHÉ haben gezeigt, daß das Anregungsfunktionsmaximum der Linien innerhalb einer Serie gegeneinander in der Voltskala um den Betrag verschoben ist, um den die spätere Anregung der einzelnen Linien erfolgt. Das I.-V. ist daher bei kleinen Geschwindigkeiten der Elektronen von der Geschwindigkeit selbst stark abhängig, wie Abb. 5 auf S. 292 auch zeigt. Entweder wird man zum Intensitätsvergleich die Intensitäten im Anregungsfunktionsmaximum heranziehen, worüber unten noch einiges zu sagen ist, oder man nimmt die Messung des I.-V. in einem Spannungsgebiet vor, wo die Intensität weitgehend unabhängig von der Geschwindigkeit der anregenden Elektronen ist. Für Bogenlinien ist diese Bedingung ziemlich sicher schon von Geschwindigkeiten von 500 Volt aufwärts erfüllt.

Neben der Spannungsabhängigkeit wird das I.-V. manchmal noch durch Absorption und Stöße zweiter Art beeinflusst. Trotz sauberster Versuchsbedingungen ergeben sich daher oft ganz verschiedene Resultate bei der Messung desselben I.-V., wobei z. B. auf die Verschiedenheit des von mehreren Autoren gemessenen I.-V. der Linien des sichtbaren Triplets des Quecksilbers hinzuweisen ist (111, 22, 43, 76, 35, 49, 7).

Zu wichtigen Ergebnissen führt eine Kombination der A.-F. und der Intensitätsverteilung im Spektrum. Setzt man die Intensität irgendeiner Linie, etwa der stärksten sichtbaren, gleich 100, so kann man sofort die relative Intensität aller anderen Linien bei jeder beliebigen Spannung angeben. In Abb. 6 ist die Intensität der Linien einer Serie des Cadmiums in Abhängigkeit von der Spannung bezogen auf die Maximalintensität der Linie 4811 von Cadmium aufgezeichnet. Trägt man die Maximalintensitäten der Linien einer Serie in Abhängigkeit von der Gliednummer auf, so erhält man folgendes Bild (Abb. 13). Der Abfall der Intensitäten mit wachsender Gliednummer scheint sich also in einigen Serien zu wiederholen, z. B. in den Serien $2^3P_2 - m^3D_3$ und $2^3P_1 - m^3D_2$ von *Cd*, sowie in $2^3P_2 - m^3D_3$ und $2^3P_1 - m^3D_2$ von *Zn*.

ORNSTEIN u. BURGER (74), sowie ORNSTEIN u. H. LINDEMANN (75) haben Untersuchungen über die Intensität der BALMER- und PASCHEN-Linien in Entladungsrohren ausgeführt, was von besonderem theoretischem Interesse ist. Sie erhielten für das Verhältnis der BALMER-Linien folgende Werte

Stromstärke in A	Druck mm	$\frac{H\alpha}{H\beta}$	$\frac{H\beta}{H\gamma}$	$\frac{H\gamma}{H\delta}$	$\frac{H\delta}{H\epsilon}$	$\frac{H\epsilon}{H\zeta}$
50	0,004	7,25	4,0	3,0	2,25	1,10
50	0,06	10,5	4,75	3,25	2,55	1,95

und für das I.-V. von BALMER- zu PASCHEN-Linien im Druckbereich von 0,001—0,1 mm und Strombereich 100—300 Milliamp.:

$$\frac{H\beta}{P\alpha} = 2,6, \quad \frac{H\gamma}{P\beta} = 2,5, \quad \frac{H\delta}{P\gamma} = 2.$$

Diese Werte stimmen aber schlecht mit Berechnungen von SCHRÖDINGER (88), ELSASSER (21), BETHE (4) und SUGIURA (104) überein.

ORNSTEIN u. LINDEMANN haben bei diesen Messungen auch die Frage untersucht, einen wie großen Anteil bei Wasserstoffatomen die Kaskaden-

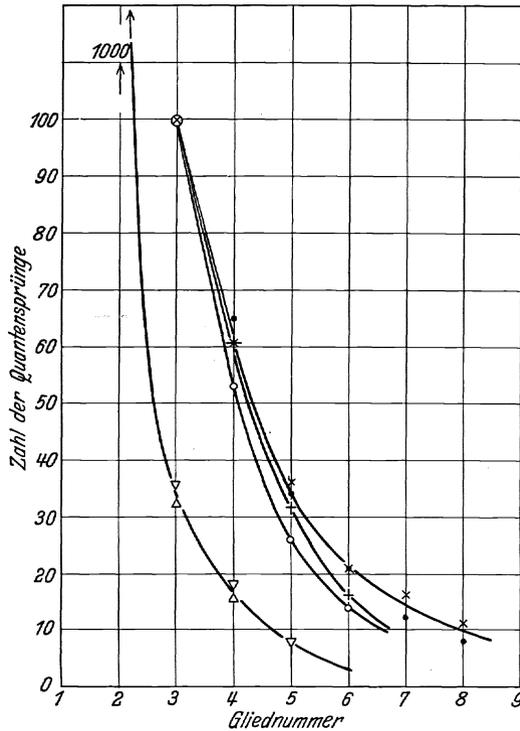


Abb. 13. Intensitätsabfall der Linien verschiedener Serien der Cd und Zn.
 × $2^3P_2 - m^3D_3$ von Cd • $2^3P_1 - m^3D_2$ von Cd + $2^3P_2 - m^3D_{2,3}$ von Zn
 o $2^3P_1 - m^3D_{1,2}$ von Zn ∇ $2^3P_0 - m^3S_1$ von Cd ∇ $2^3P_2 - m^3S_1$ von Cd
 Δ $2^3P_1 - m^3S_1$ von Cd.

sprünge auf die Besetzung der Niveaus haben, und zwar untersuchten sie speziell das Niveau mit der Quantenzahl 3. Auf diesem Niveau endigen die Linien der PASCHEN-Serie (P_α, P_β, \dots), deren Sprungzahlen mit $P'_\alpha, P'_\beta, \dots$ bezeichnet werden sollen, von dem Niveau gehen aus die Linie H_α und die zweite Linie der LYMAN-Serie L_2 ; ihre Sprungzahlen seien H'_α , und L'_2 . Ist der Quotient $Q = \frac{P'_\alpha + P'_\beta + \dots}{H'_\alpha + L'_2}$ nahezu gleich 1, so ist die Besetzung des Zustandes im wesentlichen durch Kaskaden-

sprünge gegeben. Nach den Messungen von ORNSTEIN u. LINDEMANN ist $Q = 0,15$. Der Zustand wird also im wesentlichen direkt angeregt. Man hat keinen Grund anzunehmen, daß dies für die anderen Zustände des Wasserstoffatoms nicht auch zutrifft. Die Kaskadensprünge und damit das Auffüllen von Zuständen von oben her infolge Wiedervereinigung spielen also auch beim Wasserstoff keine wesentliche Rolle für das Atomleuchten.

Ein Vergleich der Ausbeute an Bogen- und Funkenlinien ist bis jetzt noch nicht gemacht worden, doch kann man aus den Messungen von LARCHÉ folgendes schließen: Die Ausbeute der Funkenresonanzlinie 2265 und der Bogenresonanzlinie 2288 verhalten sich ungefähr wie 1:20. Dasselbe gilt für die Gesamtintensität der Linien der ersten Nebenserie von Cadmium oder Zink verglichen mit der Gesamtintensität der entsprechenden Funkenlinien. Dagegen treten die von verkehrten Termen ausgehenden Funkenlinien 4416, 3536, 3250 von Cadmium und 5894 von Zink mit einer anomal großen Intensität auf. Sie sind ungefähr so stark wie die ihnen in der Termbezeichnung entsprechenden Linien der zweiten Nebenserie des Bogenspektrums von Cadmium und Zink.

5. Absolute Ausbeute. Eine noch sehr wenig bekannte Größe ist die absolute Lichtausbeute bei Stoßanregung. BRICOUT (9) hat die absolute Ausbeute von 2537 bestimmt. Er verglich die Strahlung eines Elektronenstoßrohres mit der Strahlung gleicher Wellenlänge, welche ein schwarzer Körper aussendet. Letztere aber läßt sich aus den Strahlungsgesetzen berechnen. BRICOUT kam zu dem Ergebnis, daß bei der optimalen Spannung von 6,5 Volt 97% aller gaskinetisch berechneten Stöße die Emission von 2537 verursachen. Nun ist gerade die Messung der absoluten Ausbeute an einer Resonanzlinie besonders schwierig. Zwar sind die Linien intensiv, doch werden sie so stark selbstabsorbiert, daß umständliche Korrekturen anzubringen sind. Daher ist jedenfalls der BRICOUTSche Wert vorsichtig zu werten. Da 2537 eine Interkombinationslinie ist, würde man erwarten, daß die Ausbeute wesentlich kleiner als 100% ist.

VALASEK (107) bestimmte die absolute Ausbeute von 2537 und einiger anderer Quecksilberlinien, bei denen kein Fehler infolge Selbstabsorption zu befürchten ist, mittels photographischer Photometrie bei einem Quecksilberdampfdruck, welcher 22° entspricht, und für Elektronen von 50 Volt Geschwindigkeit. Er erhielt für die Linien

4358	eine Ausbeute von $3,2 \cdot 10^{-3}$	bezogen auf wahren Stoß, für
4047	„ „ „ $1,6 \cdot 10^{-3}$	„ „ „ „ „ für
2894	„ „ „ $0,1 \cdot 10^{-3}$	„ „ „ „ „ „
	für die Liniengruppe	
3126—32	eine Ausbeute von $2,8 \cdot 10^{-3}$	„ „ „ „ „

Photoelektrische Messungen an den sichtbaren Linien des Quecksilberspektrums führten HANLE u. SCHAFFERNICHT (43) aus. Zunächst

wurde die Intensität des vom Elektronenstoßrohr ausgesandten Lichtes unter Zwischenschaltung eines Grünfilters mit einer Alkaliphotozelle gemessen. Diese wurde mit einer Quecksilberlampe geeicht, die Strahlung der Quecksilberlampe wurde mit einer Thermosäule gemessen und letztere mit einer HEFNER-Kerze geeicht. Tabelle 5 gibt die so bestimmten Ausbeuten einiger Quecksilberlinien, und zwar sowohl bezogen auf „wahren Stoß“ (Stoßquerschnitt gleich RAMSAUERSchem Wirkungsquerschnitt gesetzt), als auch bezogen auf gaskinetischen Stoß (Stoßquerschnitt gleich gaskinetischem Querschnitt gesetzt). Dieselben Zahlenwerte sind in Tabelle 6 in einer für die Praxis wichtigen Form umgeschrieben. Man kann daraus die wirkliche Strahlungsintensität eines Quecksilberelektronenstoßrohres unter gegebenen Bedingungen entnehmen. HULBERT (49) hat die Strahlung einer Quecksilberlampe mit der Thermosäule gemessen. Er berechnet daraus die Zahl der von den Atomen pro Sekunde ausgestrahlten Lichtquanten und erhält unter den speziellen Bedingungen für die Linien

5790, 5789 und 5769 zusammen 11,4 Lichtquanten pro Sekunde,
 5461 „ 8,9 „ „ „
 4358 „ 5,0 „ „ „

Die gesamte zwischen 6500 Å und 2300 Å ausgestrahlte Energie des Bogens beträgt $1,85 \cdot 10^{-11}$ erg pro Atom pro Sekunde und ist unabhängig vom Druck zwischen 1,3 Atm. und 3,5 Atm.

Tabelle 5.

Wellenlänge	Linie Termbezeichnung	Ausbeute bei 1000 Stößen, bezogen auf			
		wahren Stoß bei 60 Volt	gaskinetischen Stoß bei 60 Volt	wahren Stoß im Anregungs- maximum	gaskinetischen Stoß im An- regungsmaximum
4348	$2^1P_1 - 4^1D_2$	2,7	4,0	2,9	4,5
4358	$2^3P_1 - 2^3S_1$	5,4	8,1	13,9	27,5
5461	$2^3P_2 - 2^3S_1$	4,4	6,6	11,4	22,5
5675	$2^3S_1 - 5^1P_1$	0,85	1,3	0,9	1,4
5769	$2^1P_1 - 3^3D_2$	3,4	5,1	3,7	5,8
5789	$2^1P_1 - 3^3D_1$	6,9	10	7,4	11,5
5790	$2^1P_1 - 3^1D_2$				
4047	$2^3P_0 - 2^3S_1$	2,5	3,8	6,4	13
4047	$2^3P_0 - 2^3S_1$	12	19	32	63
4358					
5461					
5769	$2^1P_1 - 3^3D_2$	10	15	11	17
5789					
5790					

Wenn wir uns auch an dieser Stelle nicht ausführlich mit Lichterscheinungen technischer Entladungsröhren beschäftigen wollen, so soll doch wenigstens an einem Beispiel gezeigt werden, wie es mit der Lichtausbeute in solchen technischen Entladungsröhren steht. PIRANI (81)

Tabelle 6.

Linie		Zahl der Lichtquanten im Abstand von 1 m pro Sekunde und Quadratcentimeter Elek- tronenstrom 10^{-10} Amp. Strahllänge 1 cm. Dampfdruck 10^{-3} mm		
Wellenlänge	Termbezeichnung	bei 60 Volt	im Anregungs- maximum	bei 10 Volt
4348	$2\ ^1P_1 - 4\ ^1D_2$	0,74	0,84	0,14
4358	$2\ ^3P_1 - 2\ ^3S_1$	1,48	5,0	5,0
5461	$2\ ^3P_2 - 2\ ^3S_1$	1,21	4,1	4,1
5675	$2\ ^3S_1 - 5\ ^1P_1$	0,23	0,25	0,0
5769	$2\ ^1P_1 - 3\ D_2$	0,93	1,05	0,74
5789	$2\ ^1P_1 - 3\ ^3D_1$	1,9	2,1	0,65
5790	$2\ ^1P_1 - 3\ ^1D_2$			
4047	$2\ ^3P_0 - 2\ ^3S_1$	0,68	2,3	2,3
4047	$2\ ^3P_0 - 2\ ^3S_1$	3,4	11,5	11,5
4358	$2\ ^3P_1 - 2\ ^3S_1$			
5461	$2\ ^3P_2 - 2\ ^3S_1$			
5769	$2\ ^1P_1 - 3\ ^3D_2$			
5789	$2\ ^1P_1 - 3\ ^3D_1$			
5790	$2\ ^1P_1 - 3\ ^1D_2$	2,9	3,2	1,4

hat kürzlich bemerkenswerte Daten für von ihm konstruierte Entladungsrohre gegeben. Er erhielt als günstigste Lichtausbeute bei Neon- und Quecksilberrohren 35 Lm/W., dies entspricht einer Ausbeute von etwa 30%, bei Natriumrohren sogar 50 Lm/W., was einer Ausbeute von fast 50% entspricht. Diese günstige Lichtausbeute bei Natrium ist darauf zurückzuführen, daß die *D*-Linien von Natrium weitaus die stärksten Linien des Natriumspektrums sind. Leider sind noch keine Messungen der Lichtausbeute und der A.-F. für diese Linien gemacht. Doch können wir aus Analogieschlüssen und orientierenden Versuchen entnehmen, daß die Ausbeute für Lichterregung der *D*-Linien bei Elektronenstoß nahezu 1 ist und daß die A.-F. schon bei verhältnismäßig kleinen Spannungen, wenige Volt über der A.-Sp., ihr Maximum hat, also gerade sehr günstig für Elektronen kleiner und mittlerer Geschwindigkeit, wie sie bei Gasentladungen im allgemeinen vorherrschen.

Es besteht prinzipiell die Möglichkeit, die absolute Ausbeute für die Anregung eines *Termes* zu messen und von der Ausbeute des Terms auf die Ausbeute der von diesem Term ausgehenden Linien zu schließen. Ausbeutemessungen mit einer elektrischen Methode scheinen aber auf noch größere Schwierigkeiten zu stoßen als direkte Lichtausbeutemessungen. H. SPONER (102) hat die Ausbeute an Elektronenstößen bestimmt, die zur Anregung des Ausgangsterms 2^3P_1 der Quecksilberlinie 2537 führen. Da von diesem Term nur die eine Linie ausgeht, gibt in diesem Fall die Wahrscheinlichkeit der Anregung des Terms zugleich die Wahrscheinlichkeit für die Anregung der Linie. Die elektrisch gemessene Ausbeute muß also in einem gewissen Geschwindig-

keitsbereich mit der optisch zu messenden Ausbeute der Linie übereinstimmen. Bei größeren Geschwindigkeiten addiert sich bei der optischen A.-F. zur direkten Anregung noch die Anregung durch Kaskadensprünge. Das von H. SPONER benutzte Verfahren bestand im Prinzip in der Messung der Geschwindigkeitsverteilung von Elektronen, die durch ein Netz aus einem mit Quecksilber gefüllten Raum austreten, in welchem sie ihre Zusammenstöße erlitten haben. Das Ergebnis der SPONERSchen Untersuchung ist, daß bei 6-Volt-Strahlen einige Prozent der gaskinetisch berechneten Zusammenstöße zur Anregung des Ausgangsterms der Linie 2537 führen.

Ähnliche Untersuchungen führten LEIPUNSKY u. PAWLOW (62) für verschiedene Geschwindigkeiten der anregenden Elektronen aus und erhielten für 2537 und 1849 Ausbeutefunktionskurven. Die Kurve für 2537 stimmt mit der optischen A.-F. nur qualitativ überein. Die absolute Ausbeute beträgt für 2537 im Maximum bei 7 Volt 0,5%, für 1849 im Maximum bei 11 Volt 0,58%. Die Ausbeuten sind fast gleich, obwohl 2537 als Interkombinationslinie wesentlich schwächer als 1849 angeregt werden müßte.

WILLIAMSON (115) hat die Ausbeute für den Übergang $1S-2P$ bei Kalium zu etwa 100% in der Nähe der A.-Sp. abgeschätzt. Der hohe Wert ist recht plausibel, da auch die Absorption dieser Kaliumresonanzlinie etwa 40mal stärker ist als die der Linie 2537.

DYMOND (18) hat die Ausbeute für den Übergang vom 1^1S -Term zum metastabilen 2^3S -Term bei Helium bestimmt. Die von ihm benutzte Stoßapparatur war ähnlich wie die von HERTZ zur Festlegung der A.-Sp. benutzte Anordnung. Das Maximum der Anr.-Wahrscheinlichkeit für den metastabilen Term wird nach DYMOND schon 0,27 Volt hinter der Anr.-Spannung erreicht, mit darauffolgendem steilen Abfall.¹

6. Leuchtausbeute bei Gasentladungen. Bei allen in der Praxis vorkommenden Gasentladungen liegen die Verhältnisse wesentlich komplizierter als bei den im vorhergehenden beschriebenen Elektronenstoßversuchen. Zunächst ist die Elektronengeschwindigkeit nicht einheitlich, wodurch die A.-F. verschmiert wird. Dann ist die Stromdichte meist sehr groß, was Raumladungen und damit Feldverzerrungen zur Folge hat. Endlich wird bei Gasentladungen von hohem Druck die gegenseitige Beeinflussung der Atome infolge Stößen zweiter Art wesentlich mitbestimmend für die Art des emittierten Lichtes. Von der Utrechter Schule (73, 20, 80) sind ausführliche Messungen der Lichtintensität in Abhängigkeit von der Stromdichte und dem Gasdruck gemacht worden. Benutzt wurde die positive Säule in GEISSLER-Rohren und das Leuchten in einfachen Elektronenstoßanordnungen. Ein be-

¹ Siehe Abb. in J. FRANK u. P. JORDAN; Anregung von Quantensprüngen durch Stöße, S. 181, Verlag Springer.

kanntes Beispiel für die Intensitätsverschiebung im Heliumspektrum mit dem Druck gibt der Intensitätsvergleich der starken grünen und gelben Heliumlinien 5016 und 5875. Die Linie 5016 geht von dem stark besetzten 3^1P -Term aus und ist normalerweise bei großen Elektronengeschwindigkeiten die stärkste sichtbare Linie des Heliumspektrums. Bei hohem Druck hingegen wird dieser Zustand häufig in andere Zustände, insbesondere den 3^3D -Zustand verwandelt, von welchem die gelbe Linie 5876 ausgeht. Hierzu kommt noch der Einfluß der A.-F.: Bei kleinen Geschwindigkeiten ist die gelbe Linie verhältnismäßig stark, da sie als Triplettlinie eine kleine Optimalspannung (32 Volt) hat. Bei großen Geschwindigkeiten überwiegt weitaus die grüne Linie, mit einer Optimalspannung von etwa 100 Volt. Bei Gasentladungen unter hohem Druck können die Elektronen nur kleine Geschwindigkeiten erlangen und regen daher die gelbe Linie von vornherein stärker an. Entsprechendes gilt ganz allgemein für das I.-V. Triplett zu Singulett. Während bei verhältnismäßig niederem Druck die Besetzungszahl der Zustände und damit die Linienintensitäten wesentlich durch die Elektronengeschwindigkeit und die A.-F. gegeben ist, wird sie bei sehr hohem Druck durch Stöße zweiter Art modifiziert. Und zwar wird für Zustände mit nahezu gleichem Termwert sich eine Besetzungszahl entsprechend dem statistischen Gewicht einstellen. (Z. B. bei den Termen 3^3D und 3^1D .) Ist hingegen die Energiedifferenz der Zustände viel größer als die mittlere kinetische Energie eines Atoms, wie z. B. bei den Zuständen 3^1S und 3^3S , so kann praktisch nur eine Umwandlung in dem einen Sinn erfolgen; da die Energie des 3^1S -Zustandes die größere ist, kann ein Stoß mit einem Atom im Grundzustand wohl die Umsetzung $3^1S \rightarrow 3^3S$ aber nicht die umgekehrte verursachen. Daher wird z. B. das I.-V. der Linien 7065 und 7281 bei hohem Druck so stark zugunsten der Triplettlinie verschoben.

ELENBAAS (20) hat die Abhängigkeit der Intensitäten der Heliumlinien bei Elektronenstoßanregung von der Geschwindigkeit in einem Druckbereich zwischen 0,04—0,1 mm untersucht, also bei höheren Drucken, als die bei den weiter oben beschriebenen Anregungsfunktionsmessungen benutzt wurden. Er fand, daß die Intensitäten stärker als druckproportional ansteigen, besonders bei großen Elektronengeschwindigkeiten, zumal für Linien der diffusen Nebenserien. Diese Zunahme mit der Geschwindigkeit ist darauf zurückzuführen, daß ein Elektron großer Geschwindigkeit bei hohem Druck oftmals unelastisch stößt und mehrere Atome zur Lichtemission anregen kann. Daß sich die einzelnen Linien verschieden verhalten, liegt an den verschiedenen Typen von A.-F.

Der Abfall der Intensität in den Serien ist weniger von der Elektronengeschwindigkeit, aber sehr stark vom Druck abhängig. Die starke Druckabhängigkeit ist schon daraus zu entnehmen, daß im allgemeinen

bei Gasentladungen insbesondere Bogenentladungen, die höheren Serierglieder überhaupt nicht auftreten.

Während für die positive Säule wenigstens sichergestellt ist, daß überwiegend reine Stoßanregung erfolgt, sind die Verhältnisse im negativen Glimmlicht noch ganz ungeklärt. Einige Autoren (36, 17) nehmen auch für das Glimmlicht überwiegend Stoßanregung an, andere führen dagegen Gründe an, die für Wiedervereinigungsleuchten sprechen. Den experimentellen Beobachtungen am meisten gerecht wird wohl die Ansicht SEELIGERS (100), daß im Glimmlicht über eine Wolke langsamer und im Temperaturgleichgewicht sich befindender Elektronen und einer starken Ionenwolke, die beide zu einer Wiedervereinigung führen, noch ein Strom schneller und wesentlich gerichteter, durch den Kathodenfall beschleunigter Elektronen lagert, denen die beobachtete Stoßanregung zuzuschreiben ist.

III. Leuchten bei Ionen- und Atomstoß.

Die Verhältnisse beim Ionenstoß liegen wesentlich komplizierter. Dies hat verschiedene Ursachen. Zunächst ist es sehr schwierig, überhaupt definierte Anregungsbedingungen zu schaffen. Bei den Kanalstrahlen beispielsweise haben wir es mit einem Gemisch von Ionen und Atomen zu tun, welche sich ständig umladen. Dann sind Ionen wesentlich schlechtere Energieübertrager beim Stoß als Elektronen. Theoretisch können wir für die Energieübertragung beim Zusammenstoß zwischen Atomen und Ionen folgendes aussagen: Eine Anregung ist nur dann zu erwarten, wenn die kinetische Energie wesentlich größer ist als die aufzubringende Anregungsenergie. Im Gegensatz zu den entsprechenden Verhältnissen beim Elektronenstoß darf nämlich die an das getroffene Atom übertragene Bewegungsgröße nicht mehr vernachlässigt werden, wenn man die Erhaltung von Energie und Impuls bei jedem Einzelstoß voraussetzt. Je nach der Auffassung über das Ende des Stoßvorganges ergeben die Berechnungen, daß Atome gleicher Massen mindestens die doppelte Anregungsspannung (bzw. die dieser entsprechende Geschwindigkeit) oder sogar die vierfache besitzen müssen. Bei Ionenstoß besteht außer der eigentlichen Stoßanregung unter Übertragung kinetischer Energie als Anregungsenergie noch die Möglichkeit der Anregung durch Stoß zweiter Art. Das gleiche gilt für den Stoß angeregter, insbesondere metastabiler Atome.

Saubere experimentelle Bedingungen hat man, wenn man glühelektrisch erzeugte Ionen von einheitlicher Geschwindigkeit mit Atomen zusammenstoßen läßt. I. F. TATE (105) hat auf diese Weise Quecksilberdampf durch Natriumionenstoß angeregt. Von etwa 40 Volt an treten sowohl Natrium- wie Quecksilberlinien schwach auf. Die Intensität der Quecksilberresonanzlinie 2537 ist bei dieser Art von Anregung sehr

gering: Bei 1000 Volt beschleunigender Spannung ist ihre Helligkeit noch geringer als bei Anregung durch gleichviel Elektronen von 15 Volt Geschwindigkeit. KIRSCHSTEIN hat die Anregung der Quecksilberlinie 2537 durch Stoß von Natriumionen bis herunter zu 35 Volt verfolgt und die Ausbeute gemessen. Bei 50 Volt führt nur ein einziger von 10^5 Stößen zur Anregung. Die Ausbeute ist also ziemlich klein. Sie steigt jedenfalls bis zu den höchsten von KIRSCHSTEIN verwendeten Spannungen (440 Volt) an, was mit den schon oben erwähnten Berechnungen von MORSE und STUECKELBERG übereinstimmt. Die Untersuchungsmethode war prinzipiell die gleiche wie bei den entsprechenden Elektronenstoßuntersuchungen. Als Ionenquelle diente eine von KUNSMAN angegebene Schmelze von Eisenoxyd und etwa 1 vH Alkalioxyd, welches fein pulverisiert und mit Paraffin verschmolzen auf einen Glühstreifen von Wolframblech aufgetragen wird. Das Paraffin wird nachher weggebrannt. Bei Temperaturen von 700° aufwärts gibt dies eine wohl definierte Ionenemission des in der Mischung enthaltenen Alkalimetalls.

Beim Kanalstrahlleuchten liegen die Verhältnisse viel komplizierter. Die Lichtanregung findet durch Zusammenstöße der Kanalstrahlen mit den ruhenden Atomen des Füllgases statt. Daher besteht das Kanalstrahlleuchten im allgemeinen aus Licht, welches von den schnell fliegenden Kanalstrahlen emittiert wird, und dem Licht des ruhenden Gases. Man kann beides spektral voneinander trennen, da das Leuchten der bewegten Teilchen im Gegensatz zum ruhenden Gas einen Dopplereffekt zeigt. Die Kanalstrahlen bestehen meist aus einem Gemisch von Ionen und Atomen, welche sich fortwährend umladen. Durch elektrische oder magnetische Felder kann man die Ionen von den Atomen trennen. Über das Kanalstrahlleuchten gibt es eine große Zahl von Arbeiten, trotzdem kann man heute noch sehr wenig über den Einzelprozeß aussagen, weil im allgemeinen die Vorgänge zu kompliziert sind. Ein verhältnismäßig einfaches Problem ist die Intensitätsverteilung in einer Serie, etwa der BALMER-Serie, im Kanalstrahl. Versuche von VEGARD (110), welche wohl ziemlich zuverlässig sind, ergaben, daß für H_α und H_β die Intensitätsverteilung des von den ruhenden Atomen ausgesandten Lichtes ziemlich unabhängig von Druck und Spannung ist, während das von den bewegten Atomen ausgesandte Licht etwas vom Druck abhängt; und zwar wird die rote Wasserstofflinie von den bewegten Atomen stärker emittiert als von den ruhenden. Das Verhältnis der Intensitäten von H_α zu H_β ist für die bewegten Atome anders als für die ruhenden. Es ist aber für die letzteren dasselbe wie im Glimmlicht.

VEGARD hat weitere Beobachtungen angestellt, bei denen die Lichtemission der Kanalstrahlen mit der Größe ihrer Bewegungsenergie verglichen wird. Es zeigte sich, daß die Intensität der von den ruhenden Atomen ausgesandten Spektrallinien der Energie nahezu proportional ist, woraus sich die starke Zunahme der ruhenden Linien mit vergrößerter

Spannung erklärt. Die Intensität des von den ruhenden Atomen ausgesandten Lichtes ist nahezu proportional dem Druck, während die Intensität der verschobenen Linien langsamer zunimmt als der Druck.

Versuche mit Kanalstrahlen ganz kleiner Geschwindigkeit rühren von *DEMPSTER (15)* her: eine *WEHNELT*-Kathode ist durchbohrt, so daß die von den Elektronen durch Stoßionisation erzeugten Ionen, welche durch das Feld gegen die Kathode getrieben werden, durch dieselbe hindurchtreten können. Auf diese Weise lassen sich bis zu sehr niederem Druck (0,001 mm) Kanalstrahlen unter 100 Volt erzeugen. Durch magnetische oder elektrische Felder lassen sich die geladenen Teilchen von den ungeladenen trennen. Bei einem Druck von 0,05 mm ist nur ein unabgelenktes Bündel zu erkennen. Erniedrigt man den Druck, so wird das Leuchten schwächer und ein abgelenktes Bündel erscheint. Beide Bündel haben gleiche Helligkeit bei 0,005 mm Druck. Wird der Druck noch weiter erniedrigt, so wird das unabgelenkte Bündel schwächer, und bei den höchsten Verdünnungen bleibt nur noch der abgelenkte Strahl übrig. Der ungeladene Strahl erzeugt Licht bei einer beschleunigenden Spannung von 50 Volt. Bei niederen Spannungen leuchtet nur noch der abgelenkte Strahl. Die spektrale Verteilung ergab gleichfalls Unterschiede zwischen geladenem und ungeladenem Strahl. Bei 1500 Volt traten im abgelenkten Strahl nur die *BALMER*-Linien des Wasserstoffs auf, im abgelenkten Strahl noch andere Linien.

STARK (103) findet, daß das Intensitätsverhältnis der Paraserien ($4388 = 2^1P-5^1D$, $3965 = 2^1S-4^1P$) zu den Orthoserien ($4472 = 2^3P-4^3D$, $4026 = 2^3P-5^3D$, $3889 = 2^3S-3^3P$) im Falle der Anregung durch Kanalstrahlen sehr viel kleiner ist, als im Fall der Anregung durch Kathodenstrahlen. Er deutet dies durch eine stärkere Druckbeeinflussung der Intensitätsverteilung bei Kanalstrahlstoß. Freilich ist bei diesem Vergleich noch zu berücksichtigen, daß die Geschwindigkeit der anregenden Strahlen in dem einen Fall etwa $3 \cdot 10^9$ cm/sec, in dem anderen 100mal kleiner, $2 \cdot 10^7$ cm/sec war, und daß wir über die Abhängigkeit der Intensitätsverteilung im Heliumspektrum von der Geschwindigkeit der Kanalstrahlen noch nichts wissen.

Bemerkenswert ist noch eine Beobachtung von *STARK*, daß in der bewegten Emission des Heliums die Paralinien im Vergleich zu den Ortholinien weniger intensiv herauskommen, als in der ruhenden Emission, so ist beispielsweise die bewegte Paralinie $4388 = 2^1P-5^1D$ im Vergleich zu der bewegten Ortholinie $4026 = 2^3P-5^3D$ viel schwächer gefunden als die ruhende Paralinie 4388 im Vergleich zur ruhenden Ortholinie 4026. Auch diesen Unterschied in der Intensitätsverteilung der ruhenden und der bewegten Intensität führt *STARK* auf Unterschiede der Druckbeeinflussung zurück.

Über die absolute Ausbeute beim Ionen- und Atomstoß ist noch wenig bekannt. Von *W. WIEN (112)* und *WIEN und DASANNACHAYA*

sind Messungen an Wasserstoffkanalstrahlen ausgeführt worden. Das Licht der Kanalstrahlen fiel in einen Spektrographen, durch welchen der Dopplerstreifen von H_β subjektiv beobachtet werden konnte. In der Brennebene des Fernrohrobjektivs befand sich ein Platindraht, der von der Seite her mit Licht derselben Wellenlänge wie H_β beleuchtet wurde. Ohne Beleuchtung erblickte man den Platindraht als dunkle Linie im Dopplerstreifen. Die Beleuchtung wurde so eingestellt, daß der Draht im Dopplerstreifen verschwand. Hiernach wurde statt des Kanalstrahllichtes das Licht eines schwarzen Körpers auf den Spektrographenspalt geworfen und wieder auf Verschwinden des Spaltes eingestellt. Dann haben schwarze Körper und Dopplerstreifen gleiche Helligkeit. Aus der bekannten Strahlungsintensität, der Ausdehnung des schwarzen Körpers und der photographisch bestimmten Breite des Dopplerstreifens von H_β läßt sich die Strahlungsintensität von H_β berechnen. Die Wasserstofflinien werden von den ungeladenen Atomen ausgesandt. Die Zahl der lichterussendenden Atome erhält man aus der elektrischen Messung des Kanalstrahlstroms unter Berücksichtigung des von RÜCHARDT bestimmten Verhältnisses der Zahl der geladenen zu derjenigen der ungeladenen Teilchen. Es ergab sich für die Ausstrahlung eines Atoms pro Sekunde $7 \cdot 10^{-8}$ Erg/sec für H_β und $1,6 \cdot 10^{-8}$ Erg/sec für H_γ , oder auf 1 cm Weglänge 10^{-15} Erg/cm für H_β und $2 \cdot 10^{-16}$ Erg/cm für H_γ , bei einem Druck von 10^{-2} mm, ziemlich unabhängig von der Geschwindigkeit der Teilchen. Aus der absoluten Ausbeute läßt sich die freie Weglänge für Lichterregung berechnen. Sie hängt sehr wenig von der Geschwindigkeit ab und ist sehr groß. Für H_γ ist sie 4mal so groß wie für H_β . Für H_γ beträgt sie bei 10^{-2} mm Druck 10^4 cm, also bei 100 mm Druck noch 1 cm. Die lichterregenden Zusammenstöße sind also äußerst selten.

Eine andere Methode zur Erzeugung langsamer Kanalstrahlen zwecks Untersuchung ihres Leuchtens verwandten QUARDER (82), HANLE und QUARDER (38), LARCHÉ (57): In einem Elektronenstoßrohr für Doppelfeldschaltung (Abb. 3) wird zwischen Glühkathode K und erster Anode A_1 zunächst ein beschleunigendes Feld von 50—100 Volt gelegt, zwischen A_1 und A_2 ein Gegenfeld von über 100 Volt, welches die Elektronen vollständig abbremst und zurücktreibt, die im Raum zwischen A_1 und A_2 gebildeten Ionen hingegen durch eine Bohrung oder ein Netz in A_2 in den feldfreien Raum zwischen A_3 und A_2 zieht. Man beobachtet dann ein ziemlich starkes Leuchten. HANLE und QUARDER haben durch besondere Untersuchungen nachgewiesen, daß dieser Strahl aus einem Gemisch von Ionen und Atomen, die sich durch Einfangen eines Elektrons rekombiniert haben, besteht. Dieser Tatbestand berechtigt, hier von „langsamen Kanalstrahlen“ zu sprechen.

Das Leuchten dieser langsamen Kanalstrahlen ist reines Wiedervereinigungsleuchten. Es zeigt in manchen Fällen eine ganz andere

Intensitätsverteilung als das Stoßleuchten. LARCHÉ hat diese langsamen Kanalstrahlen in Kadmium und Zink untersucht. In Kadmium ist das Leuchten blau, weil die drei Funkenlinien 3250, 3536 und 4416 die weitest aus stärksten Linien sind. Die Messung des I.-V. von 4416 zu der Summe der von einem Term ausgehenden Linien 3536 und 3250 ergab im reinen Elektronenstoßleuchten der Wert 5:12, dagegen im Kanalstrahlleuchten 20:12. Das Kanalstrahlleuchten als Wiedervereinigungsleuchten besitzt eine ganz andere Intensitätsverteilung als das Stoßleuchten, so daß die Annahme, daß beim Stoßleuchten direkte Anregung vom Grundzustand aus erfolgt, auch hier bestätigt wird.

IV. Stöße zweiter Art.

Diesen Begriff haben KLEIN und ROSSELAND (54) bei Betrachtungen über die Energiebilanz bei Elektronenstoßanregung eingeführt. Zur Erhaltung der Gleichgewichtsverteilung der stoßenden freien Elektronen über die verschiedenen Geschwindigkeiten und der Atome über die verschiedenen stationären Zustände beim anregenden Stoß der Elektronen auf die Atome verlangten sie als Folge des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik, daß Atome strahlungslos Energie auf die Elektronen abgeben. Diese Energie bewirkt dann eine entsprechende Vergrößerung der Geschwindigkeit der Elektronen. Der experimentelle Nachweis dieser Stöße zweiter Art ist erst viel später durch LATYSCHEFF und LEIPUNSKY (58) erbracht. Sie strahlen in Quecksilberdampf die Resonanzlinie des Quecksilbers 2537 ein und reichern dadurch den Dampf mit angeregten Atomen im metastabilen Zustand 2^3P_0 an. Gleichzeitig schicken sie Elektronen verschiedener Geschwindigkeit durch den als feldfreien Raum ausgebildeten Fluoreszenzraum. Diese stoßen mit den angeregten Atomen zusammen, von denen sie die Anregungsenergie übernehmen. Sie erscheint als zusätzliche kinetische Energie. Mit einem Gegenfeld halten nun LATYSCHEFF und LEIPUNSKY alle Elektronen zurück, die keine solche zusätzliche Energie durch einen Stoß zweiter Art bekommen haben. Die Ausbeute dieser Stöße ist von derselben Größenordnung wie die Ausbeute bei der Anregung der Resonanzlinie 2537 durch Elektronenstoß.

Viel allgemeineres Interesse hat die Übertragung der Überlegungen von KLEIN und ROSSELAND durch FRANCK (27) auf den Stoß eines angeregten Atoms mit einem anderen und die strahlungslose Energieübertragung dabei. Aus der Auslöschung und Änderung der Energieverteilung in einer durch Einstrahlung erzeugten Fluoreszenz bei Anwesenheit anderer Gase schloß FRANCK auf Stöße zweiter Art, die dann von CARIO (11, 12) nachgewiesen wurden. CARIO bestrahlte ein Dampfgemisch von *Hg* und *Tl* mit der Resonanzlinie 2537 des *Hg*. Das emittierte Spektrum enthielt neben den *Hg*-Linien auch alle *Tl*-Linien, deren Anregungsenergie kleiner als die Energie des eingestrahnten Quants waren.

Der Vorgang bei der Energieübertragung bei einem Stoß zweiter Art ist nicht leicht zu verstehen. Daß eine gute Resonanz zwischen der Größe der abzugebenden und aufzunehmenden Energie bei den stoßenden Atomen vorhanden sein muß, bemerkt schon CARIO, der eine größere Ausbeute beim *Hg-Tl*- als beim *Hg-Ag*-Gemisch findet, weil im zweiten Fall ein größerer Teil als kinetische Energie an das sensibilisierte Atom abgegeben werden muß.

Die Übertragung der Energie während eines mechanischen Stoßes ist nicht gut vorstellbar bei Vorgängen, wo der Energieaustausch über eine Entfernung des Vielfachen des gaskinetischen Radius erfolgt. Auch eine Zustrahlung im gewöhnlichen optischen Sinne ist unmöglich, da die Übertragung auch außerhalb des optischen Absorptionsgebietes stattfindet. KALLMAN und LONDON (51) fassen den Vorgang als ein quantenmechanisches Resonanzphänomen auf. Ein atomarer Resonator in der unmittelbaren Nähe einer atomaren Lichtquelle, in unserem Falle ein angeregtes Atom in der Nähe eines unangeregten, wirkt durch sein

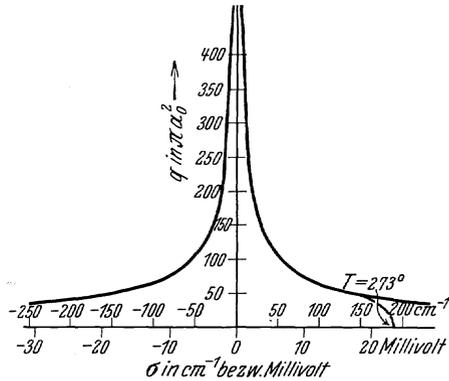


Abb. 14. Wirk.-Querschnitt beim Stoß zweiter Art in Abhängigkeit von der Resonanzschärfe. (Aus H. KALLMANN und F. LONDON, Z. phys. Chem. 2, 221).

Wechselfeld so stark verbreiternd (durch Lebensdauerverkürzung) auf eine vorhandene Resonanzstelle des unangeregten Atoms, daß eine Übertragung auch außerhalb des natürlichen Resonanzgebietes erfolgt.

Die Übergangszustatoren, die den Übergängen im Atom zugeordnet sind, und die beim Stoß zweiter Art miteinander in Wechselwirkung treten, haben als Dipole Felder, die langsamer im Unendlichen verschwinden als die Felder neutraler Teilchen, wodurch erheblich größere Wirkungsquerschnitte als die gaskinetischen resultieren.

Eine numerische Ausrechnung der Wirkungsquerschnitte für verschiedene Resonanzschärfen ergibt eine Kurve (siehe Abb. 14), die bei Annäherung an die Resonanzlage ein sehr steiles Anwachsen des Wirkungsquerschnittes ergibt. Bei einer Resonanzunschärfe von 20 Millivolt ist der Wirkungsquerschnitt 40 mal größer als ein gaskinetischer. Bei ganz exakter Resonanz gilt die durchgeführte Rechnung nicht mehr, man muß dann alle Atome als miteinander gekoppelt ansehen, so daß eine ständige Dissipation der abgegebenen Energie über die mittleren Abstände hinaus an alle Atome vorhanden sein wird.

Den Nachweis einer solchen Resonanz beim Stoß zweiter Art bringen

BEUTLER und JOSEPHY (5). Sie strahlen in ein Gemisch von *Hg*- und *Na*-Dampf das Licht einer Quecksilberlampe ein und messen die Intensität der *Na*-Linien, deren Anregungsenergien in der Nähe der Energie der eingestrahlten Linie 2537 liegen. Aus der Intensität *I* wird unter Berücksichtigung der statistischen Gewichte *g* der einzelnen Terme das Verhältnis I/vg (Anregungswahrscheinlichkeit) erhalten und in Abhängigkeit von der Anregungsspannung aufgetragen (siehe Abb. 15). Sie erhalten eine typische Resonanzkurve mit einem Maximum über der Resonanzstelle.

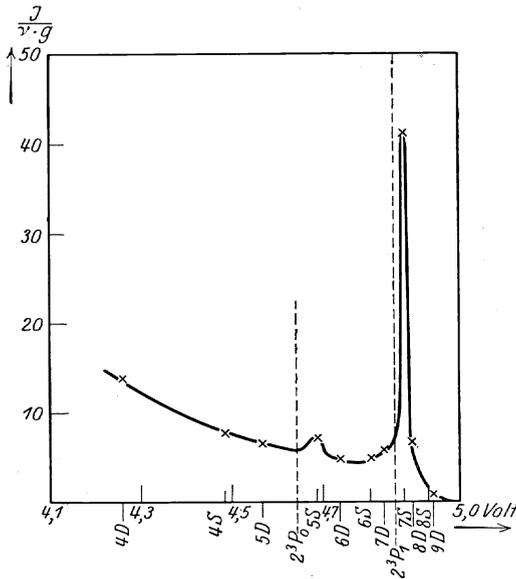


Abb. 15. Anr.-Wahrscheinlichkeiten von Natriumlinien beim Stoß zweiter Art mit angeregten Quecksilberatomen. (Aus H. BEUTLER und JOSEPHY, Z. Physik 53, 755).

Das kleine Maximum bei 5 S zeigt, daß metastabile *Hg*-Atome im 2^3P_0 -Zustand merklich vorhanden waren.

Für die Häufigkeit des Austauschs der Energie bei einem Stoß zweiter Art ist nicht allein die energetische Lage der beiden in Wechselbeziehung stehenden Termen ausschlaggebend. Für die Ausbeute sind noch die Lebensdauern und die statistischen Gewichte der Terme, sowie der schon oben bei der Deutung der Gestalt der A.-F. von Triplet- und Singulettlinien erwähnte quantenmechanische Er-

haltungssatz von WIGNER maßgebend. Haben wir als stoßendes Teilchen ein Atom in einem Tripletzustand und kann das gestoßene Atom aus einem Singulettzustand in ein Singulett- oder Triplettsystem angeregt werden, so wird, wenn das stoßende Teilchen bei der Energieabgabe aus dem Triplet- in einen Singulettzustand übergeht, die Anregung im gestoßenen Atom nach dem WIGNERSchen Erhaltungssatze vorzugsweise vom Singulettterm aus in ein Tripletterm erfolgen. BEUTLER und EISENSCHIMMEL (6) bestätigen diese Aussage in einem Krypton-Quecksilbergemisch. Beim Stoß zweiter Art des angeregten Krypton im 2^3P_2 -Zustand mit neutralen Quecksilberatomen muß der Interkombinationsübergang zum Grundzustand im Krypton bevorzugt eine Interkombinationanregung im Quecksilber zur Folge haben. Es findet in diesem Fall ein Austausch eines Elektrons gegen ein anderes mit antiparallelem Spin zwischen beiden Stoßpartnern unter

Beibehaltung der Spinrichtungen statt. BEUTLER und EISENSCHIMMEL finden in der Tat, daß nach Berücksichtigung der statistischen Gewichte die Wahrscheinlichkeit der Tripletanregung im Quecksilber etwa 20—35 mal größer ist als die Singulettanregung bei gleicher Resonanzunschärfe der Termelage. Dieses Ergebnis erhalten sie, wenn sie einem Gasgemisch von 3 mm Helium und Quecksilberdampf vom Sättigungsdruck bei Zimmertemperatur, mit Gleichspannung erregt, Krypton in Drucken von 0,004—0,6 mm zusetzen. Durch den Kryptonzusatz treten dann die Quecksilberlinien verstärkt auf, deren Terme in Resonanz mit dem metastabilen Kryptonterm stehen. Die Intensitätszunahme erfolgt für wachsenden Kryptondruck für die Tripletterme des Quecksilbers bei kleinen Drucken in steilem Anstieg bis zu einem Maximum und nimmt dann wieder ab.

Die Intensitätszunahme für die Singuletterme ist viel geringer, sie steigt aber stetig bis zum höchsten Druck 0,58 mm. Für diesen Druck ist die Intensitätszunahme sowohl für die Singulett- als auch für die Tripletterme die gleiche (siehe Abb. 16). Die Abnahme der Intensitätssteigerung für die Tripletterme bei wachsendem Kryptondruck ist mit BEUTLER und EISENSCHIMMEL durch eine

Rückgabe der Energie der Tripletterme an Krypton zu erklären. Bei höheren Krypton drucken, sobald die Zeit zwischen den Stößen des Kryptons mit den *Hg*-Atomen in die Größenordnung der Lebensdauer der angeregten *Hg*-Terme kommt, tritt zu dem Vorgang der Abgabe der Anregungsenergie des angeregten *Kr* an das normale *Hg* der umgekehrte Prozeß der Abgabe der Energie angeregter *Hg*-Atome an das *Kr* im Grundzustand. Der Stoß zweiter Art verläuft dann einfach wieder in der umgekehrten Richtung. Da die in Frage kommenden *Hg*-Terme eine Lebensdauer von etwa 10^{-8} sec haben, tritt die Umkehr der Energieübertragung erst bei höheren Drucken ein. Die rechnerische Erfassung der Rückwirkung durch BEUTLER und EISENSCHIMMEL ergibt, daß die Bevorzugung der Terme guter Resonanz bei wachsendem Druck aufgehoben wird. Alle Terme streben dabei dem gleichen Endwert der Emissionsintensität zu, der einer natürlichen Intensitätsverteilung gemäß den statistischen Gewichten und den Übergangswahrscheinlichkeiten entspricht.

Die Resonanz bei Stößen zweiter Art in Gasgemischen ist nur realisierbar im Zwischengebiet zwischen den beiden Grenzen, der ungestörten Ausbildung bei extrem niedrigen Gasdrucken und Aufhebung bei hohen Drucken.

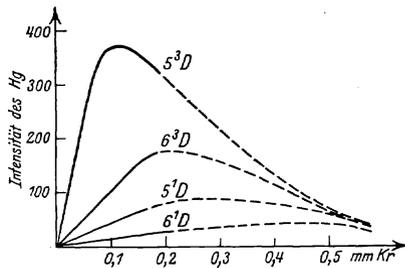


Abb. 16. Druckabhängigkeit der Ausbeute beim Stoß zweiter Art. (Aus H. BEUTLER u. W. EISENSCHIMMEL, Z. phys. Chem. 10, 96).

Die Wirkung der Stöße zweiter Art machen sich bei allen Entladungen in Gasgemischen bemerkbar, besonders wenn die Atome metastabile Terme besitzen. So spielt wahrscheinlich im negativen Glimmlicht der Hohlkathode die Anregung durch metastabile Edelgasatome eine gewisse Rolle. PASCHEN (79) findet, daß einige Funkenlinien des *Hg* in einer Heliumatmosphäre verstärkt werden; es sind die Linien, die von Termen ausgehen, die in energetischer Resonanz mit dem metastabilen 2^3S -*He*-Term stehen. Ebenso wird nach FRERICHS (30) im Hohlkathodenglimmlicht eines Gemisches von Edelgasen und wenig Metaldampf primär lediglich das Edelgas angeregt, das dann sekundär die Anregungsenergie seiner ersten metastabilen Anregungsstufe quantitativ durch Stoß zweiter Art an den Metaldampf abgibt. Die Energieübertragung erfolgt dabei zum großen Teil an das Ion, daneben auch an das Atom des Metalls. Die Schärfe der Linien und die Emission von Grenzkontinua der Bogenreihen in der Hohlkathode, die PASCHEN und MOHLER (100) beobachteten, zeigen allerdings, daß auch reines Wiedervereinigungsleuchten beteiligt ist.

V. Leuchten fester Körper.

Durch Korpuskularstrahlen werden nur solche Festkörper zum Leuchten erregt, welche auch Fluoreszenz oder Phosphoreszenz zeigen, das sind also besonders die sogenannten Phosphore, Mineralien (mit geringen Verunreinigungen), sowie Gläser. Naturgemäß liegen die Verhältnisse hier wesentlich komplizierter als bei der Lichterregung der Gase und Dämpfe. Denn die stoßenden Partikel werden beim Eintritt in den festen Körper gebremst und haben dann keine einheitliche Geschwindigkeit mehr. Für Kathodenstrahlen gilt, daß die Intensität annähernd linear mit der Spannung nach folgendem Gesetz ansteigt (23):

$$J = \text{const} \cdot i (V - V_0) \quad (i: \text{Strom}, V: \text{Spannung}).$$

Es existiert also eine Art Schwellenwert V_0 ähnlich wie beim Umkehrreffekt, dem lichtelektrischen Effekt. Dieser Schwellenwert ist nach LENARD hauptsächlich durch nichtleuchtende Oberflächenschichten des Phosphors bedingt. Besonders günstige Lichtausbeute bei kleineren Geschwindigkeiten zeigt CuSBi_α -Phosphor, welcher zirka $\frac{1}{6}$ der Kathodenstrahlenenergie als Lichtenergie ausstrahlt. Bei hohen Geschwindigkeiten, von etwa 3000 Volt ab, bleibt die Intensität gegenüber der aus der obigen Gleichung berechneten zurück. Es scheint im erhöhten Maße Umwandlung der Kathodenstrahlenergie in Wärme stattzufinden. Besonders stark wirksam ist bei $\frac{1}{3}$ Lichtgeschwindigkeit der am meisten Metall enthaltende Phosphor CaSMn ; er strahlt $32 \cdot 10^{-6}$ HE/cm² bei 10^{-9} Coul/sec cm² auffallender Kathodenstrahlintensität, was einer Lichtausbeute von etwa 10 vH entspricht. Ausführliche Messungen über die Leuchterregung verfestigter Gase hat VEGARD angestellt, dabei aber mehr

auf die Art des emittierten Spektrums als auf Intensitätsverteilung und Lichtausbeute geachtet.

Hierher gehört auch das Leuchten der Phosphore unter dem Stoß schneller Kanalstrahlen und α -Teilchen (Szintillation). Die ursprüngliche LENARDSche Erklärung führte den Vorgang auf Tribolumineszenz zurück. Dagegen kann in neuerer Zeit KUTZNER (55, 56) als Einwand die Beobachtung anführen, daß das Zinksulfid mit *Cu*, *Bi* und *Ur* als Zusätzen bei reiner Tribolumineszenz in anderer Farbe leuchtet als bei Erregung mit α -Strahlen. Es gibt auch Substanzen, wie Uranylнитrat, die wohl eine Tribolumineszenz zeigen, aber bei Bestrahlung mit α -Teilchen im Sichtbaren nicht aufleuchten. Demnach dürfte wohl auch die Szintillation und das Kanalstrahl-Stoßleuchten auf Stoßanregung im Phosphor zurückzuführen sein. Szintillationen sind beobachtet an *ZnS*, Diamant, Willemit, Saphir und Bariumplatincyanür.

Absolute Intensitätsmessung der durch Stoß von α - und Kanalstrahlen erregten Lichtemission ist bisher nur in zwei Fällen ausgeführt worden. In einem Falle hat mit α -Strahlen der *Ra*-Emanation an *ZnSCu* MARSDEN (64) 1,5 vH der Strahlenergie als sichtbares Licht emittiert gefunden, im anderen Fall hat RÜCHARDT (86) mit Wasserstoffkanalstrahlen an *SrSBi* eine Lichtausbeute von nur 0,1—0,2 vH gefunden. Da nach BÄRWALD (86) *ZnSCu* unter Wasserstoffkanalstrahlen 3,5mal heller leuchtet als *SrSBi*, so entspricht bei *ZnSCu* die Ausbeute bei Kanalstrahlen etwa 0,5 vH gegen 1,5 vH bei α -Strahlen.

Mit abnehmender Geschwindigkeit der α -Strahlen wird die Szintillationshelligkeit geringer. RUTHERFORD findet als Mindestgeschwindigkeit der α -Strahlen, bei der die Szintillation wahrnehmbar wird, zu etwa $\frac{1}{4}$ der Anfangsgeschwindigkeit der α -Strahlen von Radium *C'* (Reichweite 6,97 cm), während E. KARA-MICHAJLOWA (52) noch bis 1 mm Restreichweite beim *RaC'* messen kann.

Literaturverzeichnis.

1. BARTELS, H.: Z. Physik 20, 398 (1924).
2. — u. H. NOACK: Ebenda 64, 465 (1930).
3. BAZZONI, C. B. u. I. T. LAY: Physic. Rev. 23, 327 (1924).
4. BETHE, H.: Ann. Physik 5, 325 (1930).
5. BEUTLER, H. u. B. JOSEPHY: Z. Physik 53, 747 (1929).
6. — u. W. EISENSCHIMMEL: Z. physik. Chem. (B) 10, 89 (1930).
7. BLEIBAUM, I.: Quantitative Strahlungsmessungen usw. Jena: Gustav Fischer.
8. BORN, M.: Z. Physik 38, 803 (1926).
9. BRICOUT, P.: J. Physique et Radium 9, 88 (1928).
10. BULLARD, E. C. u. H. S. W. MASSEY: Proc. roy. Soc. Lond. (A) 130, 579 (1931).
11. CARIO, G.: Z. Physik 10, 185 (1922).
12. — u. J. FRANCK: Ebenda 17, 202 (1923).

13. CORNOG, I. L.: *Physic. Rev.* **32**, 746 (1928).
14. CROZIER, W. D.: *Ebenda* **31**, 800 (1928).
15. DEMPSTER, A. J.: *Proc. nat. Acad. Sci. U. S. A.* **1925**, 553.
16. DORGELO, H. B.: (*Zus. Ber.*) *Physik. Z.* **26**, 756 (1925).
17. DRUYVESTEYN, M. J.: *Z. Physik* **62**, 764 (1930).
18. DYMOND, E. G.: *Proc. roy. Soc. Lond. (A)* **107**, 291 (1925).
19. ELDRIDGE, J. A.: *Physic. Rev.* **23**, 293 (1924).
20. ELENBAAS, W.: *Z. Physik* **59**, 289 (1930).
21. ELSASSER, W.: *Ebenda* **45**, 522 (1927).
22. ENDE, W.: *Ebenda* **67**, 292 (1931).
23. ERNST, H. W.: *Ann. Physik* **82**, 1068 (1927).
24. FERMI, E.: *Z. Physik* **29**, 315 (1924).
25. FINKELNBURG, W., LAU, E. u. O. REICHENHEIM: *Ebenda* **61**, 782 (1930).
26. FINKELNBURG, W.: *Ebenda* **66**, 345 (1930).
27. FRANCK, J.: *Ebenda* **9**, 259 (1922).
28. — *Ebenda* **25**, 312 (1924).
29. — u. P. JORDAN: *Anregung von Quantensprüngen durch Stöße*. Berlin Julius Springer.
30. FRERICHS, R.: *Ann. Physik* **85**, 362 (1928).
31. FULCHER, G. S.: *Astrophys. J.* **34**, 388 (1911).
32. — *Physik. Z.* **13**, 1137 (1912).
33. — *Astrophys. J.* **37**, 60 (1913).
34. GEHRCKE, E. u. R. SEELIGER: *Verh. dtsh. physik. Ges.* **14**, 335, 1023 (1912).
35. GOLAY, M. I. E.: *Physic. Rev.* **37**, 821 (1931).
36. GÜNTHERSCHULZE, A.: *Z. Physik* **40**, 545 (1926).
37. HANLE, W.: *Naturwiss.* **15**, 832 (1927).
38. — u. QUARDER: *Z. Physik* **54**, 819 (1929).
39. HANLE, W.: *Ebenda* **54**, 848 (1929).
40. — *Ebenda* **56**, 94 (1929).
41. — *Ebenda* **65**, 512 (1930).
42. — *Physik. Z.* **30**, 901 (1929).
43. — u. W. SCHAFFERNICHT: *Ann. Physik* **6**, 905 (1930).
44. HERTZ, G. u. SCHARP DE VISSER: *Z. Physik* **31**, 470 (1925).
45. HOLTSMARK, I.: *Physik. Z.* **15**, 605 (1914).
46. — *Ann. Physik* **55**, 245 (1918).
47. HUGHES, A. L. u. LOWE: *Physic. Rev.* **21**, 292, 730 (1923).
48. — — *Proc. roy. Soc. Lond. (A)* **104**, 480 (1923).
49. HULBERT, E. O.: *Physic. Rev.* **32**, 593 (1928).
50. JOOS, G. u. KULENKAMPFF: *Physik. Z.* **25**, 257 (1924).
51. KALLMANN, H. u. F. LONDON: *Z. physik. Chem. (B)* **2**, 207 (1927).
52. KARA-MICHAILOVA, E.: *Physik. Z.* **25**, 595 (1924).
53. KIRSCHSTEIN, B.: *Z. Physik* **60**, 184 (1930).
54. KLEIN, O. u. S. ROSSELAND: *Ebenda* **4**, 46 (1921).
55. KUTZNER, W.: *Ebenda* **45**, 343 (1927).
56. — *Physik. Z.* **31**, 501 (1930).
57. LARCHÉ, K.: *Z. Physik* **67**, 440 (1931).
58. LATYSCHIEFF, G. D. u. A. I. LEIPUNSKY: *Ebenda* **65**, 111 (1926).

59. LAU, E. u. O. REICHENHEIM: *Naturwiss.* **18**, 86 (1930).
60. — — *Ann. Physik* **5**, 296 (1930).
61. LEES, I. E. u. H. W. B. SKINNER: *Nature (Lond.)* **123**, 836 (1929).
62. LEIPUNSKY, A. I. u. W. J. PAWLOFF: *J. russ. physik.-chem. Ges.* **59** (1927).
63. LINDH, A. E.: *Z. Physik* **67**, 67 (1931).
64. MARSDEN, E.: *Proc. roy. Soc. Lond. (A)* **83**, 554 (1910).
65. MASSEY, H. S. W. u. C. B. O. MOHR: *Nature (Lond.)* **127**, 234 (1931).
66. MICHELS, W. C.: *Physic. Rev.* **36**, 1362 (1930).
67. MORSE, Ph. M. u. E. C. G. STUECKELBERG: *Ann. Physik* **9**, 579 (1931).
68. MULDEN, P. I. u. J. RAZEK: *Physic. Rev.* **35**, 1424 (1930).
69. NORDHEIM, L.: *Z. Physik* **36**, 496 (1926).
70. ORNSTEIN, L. S.: (*Zus. Ber.*) *Physik. Z.* **28**, 688 (1927).
71. — u. H. P. BOUWMAN: *Z. Physik* **43**, 839 (1927).
72. — COELINGH, M. u. I. G. EYMERS: *Ebenda* **44**, 653 (1927).
73. — BURGER, H. C. u. W. KAPUSCINSKI: *Ebenda* **51**, 34 (1928).
74. — u. H. C. BURGER: *Ebenda* **62**, 636 (1910).
75. — u. H. LINDEMAN: *Ebenda* **63**, 8 (1930).
76. — u. I. F. CUSTERS: *Proc. roy. Acad. Sci. Amsterdam* **33**, 473 (1930).
77. — u. H. LINDEMAN: *Ebenda* **33**, 1097 (1930).
78. OSTENSEN, FL. C.: *Physic. Rev.* **34**, 1342 (1929).
79. PASCHEN, F.: *Sitzgsber. preuß. Akad. Wiss., Physik.-math. Kl.* **32**, 536 (1924).
80. PETERI, M. G. u. W. ELENBAAS: *Z. Physik* **54**, 92 (1929).
81. PIRANI, M.: *Elektrot. Z.* **51**, 889 (1930).
82. QUARDER, B.: *Z. Physik* **41**, 674 (1927).
83. RAMSAUER, C. u. R. KOLLATH: *Ann. Physik* **9**, 756 (1931).
84. RAU, H.: *Sitzgsber. physik.-med. Ges. Würzburg* **2**, 20 (1914).
85. RENNINGER, M.: *Ann. Physik* **9**, 295 (1931).
86. RÜCHARDT, E.: *Ebenda* **45**, 1063 (1914).
87. SCHAFFERNICHT, W.: *Z. Physik* **62**, 106 (1930).
88. SCHRÖDINGER, E.: *Abhandlungen zur Wellenmechanik*, S. 124.
89. SEELIGER, R.: *Physik. Z.* **16**, 55 (1915).
90. — u. E. POMMERUNG: *Ann. Physik* **59**, 589 (1919).
91. — — *Ebenda* **59**, 613 (1919).
92. — u. G. MIERDEL: *Z. Physik* **1**, 355 (1920).
93. — — *Ebenda* **2**, 405 (1920).
94. — — *Ebenda* **5**, 182 (1921).
95. — u. E. SCHRAMM: *Ebenda* **7**, 93 (1921).
96. — — *Physik. Z.* **22**, 610 (1921).
97. — *Z. Physik* **11**, 197 (1922).
98. — *Ann. Physik* **67**, 352 (1922).
99. — *Physik. Z.* **25**, 56 (1924).
100. — (*Zus. Ber.*) *Ebenda* **30**, 339 (1929).
101. SIEBERTZ, K.: *Z. Physik* **68**, 505 (1931).
102. SPONER, H.: *Ebenda* **7**, 185 (1921).
103. STARK, J.: *Ann. Physik* **86**, 530 (1928).
104. SUGIURA, Y.: *J. Physique et Radium* **8**, 113 (1927).

105. TATE, J. T.: *Physic. Rev.* **23**, 293 (1924).
106. UDDEN, A. u. I. C. JACOBSEN: *Ebenda* **23**, 322 (1924).
107. VALASEK, I.: *Ebenda* **29**, 817 (1927).
108. — *J. Opt. Soc.* **17**, 102 (1928).
109. VEGARD, L.: *Ann. Physik* **39**, 111 (1912).
110. — *Ebenda* **6**, 487 (1930).
111. WHITE, D. R.: *Physic. Rev.* **28**, 1124 (1926).
112. WIEN, W.: *Ann. Physik* **23**, 415 (1907).
113. WIGNER, E.: *Z. Physik* **43**, 624 (1927).
114. — *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl.* **1927**, 375.
115. WILLIAMSON, R. C.: *Physic. Rev.* **24**, 134 (1924).
116. WILSAR, H.: *Ann. Physik* **39**, 1251 (1912).

Röntgenforschung in der Metallkunde.

Von ULRICH DEHLINGER, Stuttgart.

Mit 23 Abbildungen.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung: Metallische Bindung	326
I. Untersuchung von Zuständen, die im thermodynamischen Gleichgewicht sind	326
A. Struktur und Eigenschaften der elementaren Metalle.	327
1. Übersicht über die Strukturen der Elemente	327
2. Metallische Strukturen	330
3. Die Mitwirkung freier Elektronen bei der metallischen Bindung	331
4. Die Atomradien der Metalle	335
B. Mischkristalle, Überstrukturen, Eutektika.	337
1. Mischkristalle	338
2. Überstruktur in Mischkristallen	339
3. Eigenschaften der regellosen Atomverteilung in Mischkristallen	344
4. Mehrphasige Systeme	346
5. Einfluß von Fremdatomen auf die Umwandlungen des Eisens	349
6. Gegenseitige Mischbarkeit der Metalle (Metalle I. Art)	350
C. Metallische Verbindungen	353
1. Verbindungen von <i>Ag</i> , <i>Cu</i> , <i>Au</i> mit Metallen II. Art	354
2. Verbindungen der Eisen- und Platinmetalle mit solchen.	356
3. Verbindungen zwischen anderen Metallen	357
4. Verbindungen zwischen Metallen und Nichtmetallen	357
II. Zustände, die nicht im thermodynamischen Gleichgewicht sind	361
A. Zwischenzustände von metallischen Umwandlungen	362
1. Der Martensit.	362
2. Zwischenzustände bei Umwandlungen der Atomverteilung in Mischkristallen	364
3. Allgemeines zur Kinetik der Umwandlungen	367
4. Vergütungsvorgänge	369
B. Wachstumstexturen	371
1. Gußtexturen	371
2. Textur elektrolytisch abgeschiedener Niederschläge	373
3. Textur von aus dem Dampfzustand entstandenen Niederschlägen	373
C. Korrosionsgefüge	373
D. Verformungsgefüge	374
1. Einkristalle	374
2. Vielkristalline Metalle	375
E. Rekristallisationstexturen	379
Schlußbemerkung	382
Literaturverzeichnis	382

Einleitung.

Die Entdeckung der durch das Raumgitter der Kristalle hervorgerufenen Röntgenstrahleninterferenzen durch M. v. LAUE ermöglicht es, den geometrischen Aufbau der festen Körper bis hinab zu ihren kleinsten Bausteinen, den Atomen und Elektronen zu verfolgen. So erwachsen auch der Metallkunde seit dem Jahre 1912 zwei neue Aufgaben: Durch Vermessung mit Hilfe der Röntgenstrahlen die atomaren Konstruktionspläne der einzelnen Metalle und Legierungen festzustellen und dann die einem bestimmten Bauplan eigentümlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften zu erforschen.

Diese Aufgaben bilden einen Teil des allgemeinen Problems der Kristallbindung, d. h. der Frage: Wie und mit welcher Festigkeit ordnet sich eine große Zahl gegebener Atome bei tiefen Temperaturen an. Rein theoretisch konnte diese Frage bisher nur für einige der einfachsten Fälle beantwortet werden, nämlich für das Grundbeispiel der homöopolaren Bindung, das Wasserstoffmolekül (10), und für den Idealfall der heteropolaren Bindung bei Ionen mit kugelsymmetrischer abgeschlossener Edelgasschale und entgegengesetzter Ladung (11). Vom Wasserstoffmolekül ausgehend, hat SLATER (13) auch für die metallische Bindung wichtige Ansätze mitgeteilt. Für das Verständnis vieler Metalleigenschaften, nicht jedoch für das der Bindung selbst, wichtig ist die Lösung des Teilproblems: bei gegebener Kristallstruktur die Bewegung der Elektronen um fest vorgegebene Atomkerne zu berechnen (12).

Die Erkenntnis gerade der metallischen Bindung ist also noch im Stadium der vorwiegend experimentellen Arbeit. Erst die Erforschung einer großen Zahl von Metall- und Legierungsstrukturen und der ihnen zukommenden typischen Eigenschaften kann hier weiterführen.

I. Untersuchung von Zuständen, die im thermodynamischen Gleichgewicht sind.

Die Interferenz der Röntgenstrahlen läßt sich nicht etwa zur Herstellung eines Mikroskops verwenden, durch das einzelne Atome sichtbar gemacht werden könnten. Man kann mit ihrer Hilfe nur diejenigen Unterschiede in der Massenverteilung im Gitter feststellen, die periodisch wiederkehren (das sogenannte Raumgitter), und zwar mit um so größerer Genauigkeit, je weniger die Länge der Periode sich von der Wellenlänge der benutzten Röntgenstrahlen unterscheidet und je häufiger die Wechsel wiederkehren. Eine streng periodische Massenverteilung in einem Gitter ist aber stets in einem stabileren Gleichgewicht, als jede Abweichung von der Periodizität, und nach dem NERNSTschen Wärmesatz strebt auch der thermodynamische Gleichgewichtszustand bei sehr tiefen Temperaturen diesem mechanisch stabilsten Zustand zu. Wenn wir also bei genügend tiefen Temperaturen einen im vollen thermodynamischen Gleichgewicht

befindlichen Körper untersuchen, können wir mit einer streng periodischen Masseverteilung rechnen und dann auch röntgenographisch die Lage jedes einzelnen Atoms mit Sicherheit bestimmen. Die bei höheren Temperaturen möglichen Abweichungen von der strengen Periodizität, wie sie z. B. bei Mischkristallen zu erwarten sind, lassen sich, wenn sie im thermodynamischen Gleichgewicht sind, statistisch berechnen und können meist röntgenographisch nachgeprüft werden. Die somit exakt bestimmbare Massenverteilung in einem im Gleichgewicht befindlichen Kristall nennt man seine Struktur.

Bei Körpern, deren inneres thermodynamisches Gleichgewicht sich noch nicht vollständig eingestellt hat (wozu schon jedes vielkristalline Haufwerk gehört), ist immer damit zu rechnen, daß, z. B. an den Korngrenzen, nicht periodisch wiederkehrende und daher röntgenographisch nicht erforschbare Atomgruppierungen vorhanden sind, welche die Ursache einer für den Zustand besonders charakteristischen Eigenschaft sein könnten.

A. Struktur und Eigenschaften der elementaren Metalle.

1. Übersicht über die Strukturen der Elemente. Die Tab. 1 zeigt die bisher erforschten Kristallstrukturen der Elemente des periodischen

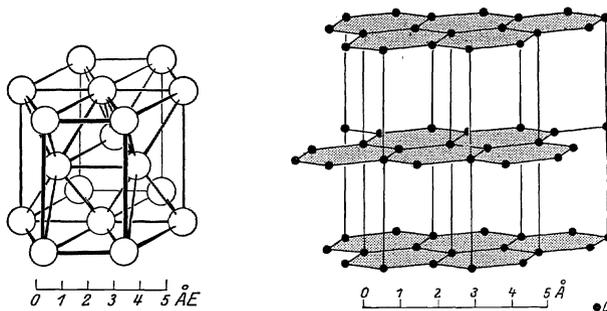


Abb. 1. Magnesiumstruktur (hex. 12) und Graphitstruktur als Beispiel eines Koordinations- und eines Schichtengitters (Aus LANDOLT-BÖRNSTEIN).

Systems. Die uns hier hauptsächlich interessierenden Strukturen ohne Molekül- und Schichtenbildung (sogenannte Koordinationsgitter) lassen sich, wenn nur ein Element anwesend ist, eindeutig charakterisieren durch Angabe der Symmetrie ihrer Grundzelle und einer Koordinationszahl. In diesen Gittern hat ein Atom stets mehrere gleichweit entfernte Nachbarn; deren Zahl nennt man Koordinationszahl, wobei zwischen strukturtheoretisch, d. h. infolge der Raumgruppensymmetrie, und zwischen „zufällig“, d. h. infolge bestimmter Parameterwerte, gleich-entfernten Atomen nicht unterschieden wird. So bedeutet in der Tab. 1: kub. 4 die bekannte Diamantstruktur, kub. 8 die raumzentriert kubische, kub. 12 die flächenzentriert kubische Struktur, die bekanntlich eine

3 <i>Li</i> kub. 8							
11 <i>Na</i> kub. 8							
19 <i>K</i> kub. 8	20 <i>Ca</i> kub. 12	21 <i>Sc</i> ?	22 <i>Ti</i> hex. 12	23 <i>V</i> kub. 8	24 <i>Cr</i> kub. 8	25 <i>Mn</i> kub. tetr. 12	26 <i>Fe</i> kub. 8 kub. 12
37 <i>Rb</i> kub. 8	38 <i>Sr</i> kub. 12	39 <i>Y</i> ?	40 <i>Zr</i> hex. 12	41 <i>Nb</i> kub. 8	42 <i>Mo</i> kub. 8	43 <i>Ma</i> ?	44 <i>Ru</i> hex. 12
55 <i>Cs</i> kub. 8	56 <i>Ba</i> kub. 8	58 <i>Ce</i> hex. 12 kub. 12	72 <i>Hf</i> hex. 12	73 <i>Ta</i> kub. 8	74 <i>W</i> kub. 8	75 <i>Re</i> hex. 12	76 <i>Os</i> hex. 12
87	88 <i>Ra</i> ?	89 <i>Ac</i>	90 <i>Th</i> kub. 12	91 <i>Pa</i>	92 <i>U</i> ?		

dichte Kugelpackung darstellt, hex. 12 das bekannte hexagonale Gitter mit einem Achsenverhältnis von $c/a = 1,633$, welches dann eine hexagonale dichteste Kugelpackung darstellt (die wirklich gemessenen Werte von c/a liegen zwischen 1,58 und 1,63). In den folgenden Gittern tritt demgegenüber eine Schichtenbildung ein: Das Gitter hex. 6 (12) hat dieselbe Atomordnung wie hex. 12, aber ein Achsenverhältnis von $c/a = 1,89$; hier sind daher nur 6 Atome innerhalb einer Schicht genau gleichweit entfernt, 6 weitere Atome haben einen etwas größeren Abstand. Die in Klammern stehende Zahl soll also eine nur annähernd gültige Koordinationszahl bezeichnen. Zwischen den beiden zuletzt genannten Strukturen kann scharf unterschieden werden, da ein zwischen 1,63 und 1,88 liegendes Achsenverhältnis, auch bei metallischen Legierungen, nirgends gefunden wurde (46). Ähnlich ist die Indiumstruktur. Eine noch viel stärker ausgeprägte Schichtenbildung zeigt die Graphitstruktur hex. 3 (4), ebenso die Galliumstruktur. In den mit rhombd. 3 (6) und hex. 2 (1) bezeichneten Gittern ist geometrisch eine Neigung zur Molekülbildung zu erkennen; durch eine leichte Verzerrung der Gitter sind nämlich von den 6 ein Atom zunächst gleichmäßig umgebenden Nachbarn 3 bzw. 2 näher an dieses herangebracht worden, so daß Gruppen von 4 bzw. 3 Atomen entstanden sind. (Da für die Orientierung dieser Gruppen verschiedene Möglichkeiten bestehen, ist ein derartiges Gitter durch die Angaben der Tabelle nicht mehr eindeutig zu definieren.)

Tabelle 1.

			4 <i>Be</i> hex. 12	5 <i>B</i> ?	6 <i>C</i> hex. kub. 3(4) 4	7 <i>N</i> rhomb. ?	8 <i>O</i> rhomb. ?	9 <i>F</i>	10 <i>Ne</i>
			12 <i>Mg</i> hex. 12	13 <i>Al</i> kub. 12	14 <i>Si</i> kub. 4	15 <i>P</i> rhomb. 3(6)	16 <i>S</i> rhomb.	17 <i>Cl</i>	18 <i>A</i> kub. 12
27 <i>Co</i> x. kub. 2 12	28 <i>Ni</i> kub. 12	29 <i>Cu</i> kub. 12	30 <i>Zn</i> hex. 6(12)	31 <i>Ga</i> tetr. 1(6)	32 <i>Ge</i> kub. 4	33 <i>As</i> rhomb. 3(6)	34 <i>Se</i> hex. 2(6)	35 <i>Br</i> ?	36 <i>Kr</i>
45 <i>Rh</i> kub. 12	46 <i>Pd</i> kub. 12	47 <i>Ag</i> kub. 12	48 <i>Cd</i> hex. 6(12)	49 <i>In</i> tetr. 4(12)	50 <i>Sn</i> kub. tetr. 4 6	51 <i>Sb</i> rhomb. 3(6)	52 <i>Te</i> hex. 2(6)	53 <i>J</i> rhomb. 1	54 <i>X</i>
77 <i>Ir</i> kub. 12	78 <i>Pt</i> kub. 12	79 <i>Au</i> kub. 12	80 <i>Hg</i> hex. 6	81 <i>Tl</i> hex. kub. 12 12	82 <i>Pb</i> kub. 12	83 <i>Bi</i> rhomb. 3(6)	84 <i>Po</i> ?	85	86 <i>Pm</i>

Folgende Elemente besitzen zwei oder mehr Strukturen: Kobalt und Thallium (22) zeigen bei niederen Temperaturen eine hexagonale dichteste Kugelpackung, oberhalb 477 und 231° C erhalten sie ein flächenzentriert kubisches Gitter; bei diesen Umwandlungen ändert sich also die Koordinationszahl nicht. Wahrscheinlich verhält sich Cer ebenso. Eisen hat bei tiefer Temperatur ein raumzentriert kubisches Gitter (α und β), welches bei 906° C in ein flächenzentriertes derselben Symmetrie (γ) übergeht, oberhalb 1401° aber in die frühere Form zurückkehrt (δ) (s. auch I, B 5). Mangan hat zunächst (α) ein kubisches Gitter mit 58 Atomen in der Elementarzelle, welche verschiedene Koordinationszahlen, zwischen 8 und 16, besitzen (19). Bei höherer Temperatur geht dieses Gitter in ein anderes, ebenfalls kubisches mit 20 Atomen in der Elementarzelle über (β); wenig unterhalb des Schmelzpunktes ist ein drittes Gitter (γ) stabil (20), welches eine zu schwach tetragonaler Symmetrie verzerrte flächenzentrierte Grundzelle mit 4 Atomen hat. Die graue Modifikation von Zinn besitzt Diamantstruktur; oberhalb 18° C geht sie in das weiße Zinn über, dessen tetragonales Gitter dadurch aus dem Diamantgitter entstanden sein könnte, daß eine der kubischen Achsen soweit gestaucht wurde, bis statt 4 Atomen 6 von jedem Atom gleichweit entfernt sind. Nach einigen Beobachtungen (dagegen 23, 24) soll auch Quecksilber bei -80° eine ähnliche Umwandlung zeigen, ebenso ist bei Chrom eine weitere Modifikation mit hex. 12 zu vermuten. Über

die Umwandlungen von Schwefel, Phosphor und Selen, bei welchen jedenfalls durchaus unmetallische Molekulgitter entstehen, ist noch nichts Näheres bekannt, ebenso über die des *Be*. Bei *Zn*, *Cd*, *Al*, *Ni* wurden vielfach Umwandlungen vermutet; neuere Röntgenuntersuchungen haben gezeigt, daß eine Gitteränderung nirgends eintritt (14, 26, 27). Der Verlust des Ferromagnetismus am Curiepunkt von Eisen (sogenannte Umwandlung α — β), Kobalt und Nickel ist, wie besonders WEVER gezeigt hat, von keiner Strukturänderung begleitet. C. BACH glaubt bei Eisen eine unstetige Zusammenziehung des Gitters um ungefähr 0,2% röntgenographisch nachweisen zu können; dagegen haben die für solche Änderungen empfindlicheren dilatometrischen Messungen keine unstetige Längenänderung ergeben.

2. Metallische Strukturen. Ist der Metallcharakter eines Stoffes geknüpft an bestimmte Strukturen? Diese Frage ist mit nein zu beantworten, wenn man, wie üblich, den Metallcharakter durch die metallische Leitfähigkeit, d. h. eine elektrische Leitfähigkeit, die mit steigender Temperatur annähernd linear abnimmt, oder durch die damit zusammenhängenden optischen Eigenschaften definiert. Z. B. ist Diamant ein vollkommener Isolator, dagegen zeigt Silicium, welches dieselbe Kristallstruktur besitzt, wenigstens als Einkristall metallische Leitfähigkeit (28). Diese Verhältnisse finden eine gewisse Begründung in der von SLATER (13) theoretisch gefundenen Tatsache, daß bei der metallischen Leitfähigkeit nur ein geringer Prozentsatz der für die Kohäsion eines Kristalls maßgebenden Elektronen beteiligt ist.

Wenn man dagegen nur die Stoffe als Metalle bezeichnet, die den elektrischen Strom metallisch leiten und durch Gleitung leicht verformbar sind (Näheres über die Gleitung in Abschnitt II, D), so kann man schon nach rohen Festigkeitsmessungen eine Einteilung der Strukturen in metallische und nichtmetallische durchführen. Alle Elemente mit den Strukturen kub. 4, rhombd. 3 und hex. 2 — ebenso natürlich *P*, *J* und *S* — sind nämlich spröde, alle mit den Strukturen kub. 8, kub. 12 und hex. 12, ebenso mit *Mn*-Struktur, sind plastisch verformbar. Zweifelhaft erscheint die Zuordnung bei Gallium und festem Quecksilber. Die wenigen, an Einkristallen ausgeführten genauen Messungen der Gleitfestigkeit (29) bestätigten bisher diese Einteilung: Ist auch die Gleitfestigkeit bei den einzelnen Stoffen, welche die oben genannten metallischen Strukturen besitzen, beträchtlich verschieden — was zum Teil noch Verunreinigungen zuzuschreiben sein mag —, so haben doch alle diese Stoffe, besonders bei tiefen Temperaturen, eine um eine Größenordnung kleinere Gleitfestigkeit als die Stoffe mit nichtmetallischen Strukturen.

Bei manchen hexagonalen und tetragonalen Strukturen kann man den Metallcharakter einer bestimmten Richtung zuordnen. In der dazu senkrechten Ebene ist dann eine ausgeprägte Gleitmöglichkeit vor-

handen, während in anderen Richtungen sich das Gitter spröde verhält. (Derartige Stoffe haben als Ein- und als Vielkristalle sehr verschiedene Festigkeit.) So hat beim Graphit die Richtung der hexagonalen Achse metallischen Charakter, denn die dazu senkrechte Basisebene weist sehr starke Gleitfähigkeit auf; in den anderen Richtungen scheinen die Bindungsverhältnisse ähnlich wie beim Diamant, also homöopolar, zu sein. Weniger stark ist die Bevorzugung der hexagonalen Achse bei der Struktur hex. 6 (12); über die Eigenschaften der Indiumstruktur tetr. 4 (12) ist noch nichts bekannt.

Ob die nach dem vorhergehenden festgestellte, bis zu sehr tiefen Temperaturen hinabreichende große Gleitfähigkeit eine direkte Wirkung der metallischen Bindung ist, wie HUME-ROTHERY (30) angenommen hat, oder ob sie mehr zufällig dadurch entsteht, daß die metallische Bindung mehr zur Bildung von Lockerstellen nach SMEKAL (31) befähigt ist als andere Bindungen, kann heute noch nicht entschieden werden. Die später zu besprechenden Vergütungserscheinungen, welche ihren Sitz ganz im Innern der kohärenten Gitter haben, scheinen mehr für die erstere Ansicht zu sprechen. Eine moderne Theorie dafür fehlt noch. Die quantenmechanischen Ansätze von POLANYI u. SCHMID (32) enthalten noch nicht den Unterschied zwischen metallischer und homöopolarer Bindungsart, der nach dem vorstehenden in den experimentellen Tatsachen zum Ausdruck kommt.

3. Die Mitwirkung freier Elektronen bei der metallischen Bindung.

Ein charakteristischer Zug der metallischen Bindung erscheint besonders deutlich in der Struktur des α -Mangans, deren Eigentümlichkeiten beim β -Mangan und bei den später zu besprechenden γ -Phasen von Messing usw. wiederkehren. In der kubischen Zelle dieser Manganmodifikation sind 58 Atome enthalten, welche weder eine einfache, d. h. durch die Symmetrieelemente des Gitters bestimmte Lage besitzen, noch sich in Gruppen zusammenordnen, deren Schwerpunkte eine solche einfache Lage einnehmen. Dennoch ist die Symmetrie der ganzen Anordnung kubisch, außerdem finden sich die Atome über die halbe Diagonale der Riesenzelle hinweg in raumzentrierter Anordnung zusammen. Ein solcher Fall ist bei nichtmetallischen Strukturen (8) nirgends bekannt. Wo man annähernd ebensoviel Atome pro Zelle in nicht einfachen Lagen findet, wie z. B. bei dem Silikat Cyanit, ist die Symmetrie der ganzen Anordnung höchstens pseudokubisch; wo bei großer Zelle volle kubische oder hexagonale Symmetrie vorliegt, da ordnen sich die benachbarten Atome zu Gruppen an, deren Schwerpunkte einfache Lagen einnehmen, wie beim kubischen Granat oder beim hexagonalen Quarz.

Auch die übrigen Metallstrukturen besitzen hohe Symmetrie. Hier schon ist darauf hinzuweisen, wie durch Einlagerung von Atomen wie C, N, H, die zu typisch homöopolarer Bindung befähigt sind, diese hohe Symmetrie sehr häufig, wenn auch nur wenig, verzerrt wird.

Um all dies erklären zu können, muß man annehmen, daß bei der metallischen Bindung ein Faktor mitwirkt, der von den Atomlagen weitgehend unabhängig, aber gegen Änderungen der Gittersymmetrie empfindlich ist.

Eine große Zahl elektrischer und magnetischer Beobachtungen (12) hat zu der Annahme geführt, daß in den Metallen die einzelnen Atome eines oder mehrere ihrer Elektronen verloren haben und daß diese Elektronen sich mehr oder weniger frei zwischen verschiedenen Atomen bewegen können; aus dem folgenden geht hervor, daß man sie auch für die geschilderten Eigentümlichkeiten der metallischen Bindung verantwortlich machen kann. In einer Analyse der Struktur derjenigen Elemente des periodischen Systems, deren äußerste Elektronenschale zwischen 10 und 18 Elektronen enthält (diese sogenannte B-Untergruppe ist in Tab. 1 umrahmt; die zugehörige A-Gruppe wird von den auf S. 357 genannten Übergangsmetallen gebildet) hat W. HUME-ROTHERY (33) gezeigt, wie bei dem hier mit abnehmender Ordnungszahl erfolgenden Übergang von homöopolarer zu metallischer Bindung die Bindungselektronen plötzlich auf viele Atome verteilt und so frei beweglich werden: Bekanntlich streben infolge des Pauliprinzips die Elektronen eines Atoms danach, abgeschlossene Edelgasschalen zu bilden, was — bei der heteropolaren Bindung — durch Übertritt einzelner Elektronen von einem zu einem anderen Atom erreicht wird. Enthalten aber benachbarte Atome insgesamt mehr oder weniger Elektronen, als — bei Berücksichtigung einer gleichmäßigen Ladungsverteilung — zur Bildung solcher abgeschlossener Schalen notwendig wären, so gehen zunächst je zwei überschüssige Elektronen benachbarter Atome eine homöopolare Bindung wie beim Wasserstoffmolekül miteinander ein. Ebenso wie überschüssige Elektronen können Lücken in einer Edelgasschale behandelt werden. So fehlt im Fall des Jod ein Elektron zum Abschluß der Xenonschale, daher bilden je zwei Jodatome miteinander Moleküle, die dann durch sogenannte VAN DER WAALSSche Kräfte zum Kristall verbunden werden. (BERNAL [34] schließt aus magnetischen Tatsachen, daß die letzteren Kräfte in bestimmten Fällen schon metallische Natur besitzen.) In gleicher Weise kommen die aus Tab. 1 ersichtlichen, 3 bzw. 4 Atome enthaltenden Moleküle der Selen- und Arsenstruktur, ebenso die kettenartig sich fortspinnende Viererkoordination der Diamantstruktur zustande. Schon in dieser Vertikalreihe aber treten auch Strukturen auf, welche die der bisher besprochenen ganz entgegengesetzte Tendenz zu einer Koordinationszahl 8 oder 12, also zu viel höherer Koordination zeigen, als einer homöopolaren Bindung von der durch die Vertikalreihe gegebenen Wertigkeit entsprechen würde. Bei weiterer Verminderung der äußeren Elektronen treten diese nicht mehr homöopolaren Koordinationszahlen allein auf, die hochsymmetrischen Metallstrukturen sind hergestellt. Wie man sieht, kann in ihnen ein

bestimmtes äußeres Elektron nicht mehr die Bindung zwischen zwei bestimmten Atomen vermitteln, sondern es muß in gewisser Weise mit sämtlichen benachbarten Atomen in Verbindung treten, es ist „frei“ geworden. SLATER (13) hat dann an einem eindimensionalen Modell theoretisch gezeigt, wie diese metallischen Bindungselektronen auch die elektrischen und magnetischen Metalleigenschaften hervorbringen.

Wie man sieht, können nach den hier gewonnenen Gesichtspunkten die Strukturen der Elemente in derselben Weise wie in Abschnitt 2 in metallische und nichtmetallische aufgeteilt werden. Mit den von BERNAL gemachten Annahmen wäre eine solche scharfe Trennung nicht mehr möglich.

Die bei Übergängen zwischen den drei einfachen Metallstrukturen — kub. 8, kub. 12 und hex. 12 — auftretenden Änderungen der Gitterenergie hat CANFIELD theoretisch abgeschätzt (35). Außer dieser scheint für die thermodynamische Stabilität dieser Strukturen und für ihre Umwandlungen auch die Bahnform der Metallelektronen — wellenmechanisch gesprochen, ihre Ladungsverteilung um den Atomkern — von Einfluß zu sein, während die Zahl der Metallelektronen hier keine direkte Bedeutung hat.

Wie oben erwähnt, fordert die experimentelle Erfahrung, daß die Metallelektronen gegen Symmetrieänderungen des Kristallgitters empfindlich sind. Den Zusammenhang zwischen der Bahnform einzelner um ein Atom kreisender Elektronen und der Symmetrie des Gitters, in welches das Atom eingebaut ist, hat in einer wellenmechanischen Rechnung H. BETHE untersucht. Danach sind bei kubischer Symmetrie die Bahnen im allgemeinen entartet, d. h. es gibt mehrere Bahnen gleicher Energie, aber verschiedener Lage zu den Achsen. Wird die Symmetrie tetragonal oder hexagonal, so werden die senkrecht zu der Drehachse liegenden Bahnen vor den parallel zu ihr liegenden ausgezeichnet, die Entartung wird also teilweise aufgehoben. Diese Ergebnisse hat U. DEHLINGER (36) auf den Fall der Metallelektronen ausgedehnt; er hat angenommen, daß wenigstens bei mittleren Temperaturen auch dieses System in der geschilderten Weise entartet ist. Nach den Grundsätzen der Statistik entspricht aber einer z. B. zweifachen Entartung, d. h. einer Verdoppelung der Zustandsmöglichkeiten gleicher Energie, eine Erhöhung der Entropie um $R \cdot \ln 2$, wo R die Gaskonstante ist. So erhält man einen direkten Zusammenhang zwischen der Entropie des Metallelektronensystems und der Gittersymmetrie, der unter Benutzung der BETHESchen Zahlenresultate folgendermaßen formuliert werden kann: Beim Übergang von tetragonaler oder hexagonaler zu kubischer Gittersymmetrie erhöht sich die Elektronenentropie um einen Betrag, der zwischen $R \cdot \ln 1$ und $R \cdot \ln 2$ pro Molektron liegt.

Eine ähnliche Erhöhung der Entartung des Metallelektronensystems ist auch anzunehmen, wenn sich statt der Gittersymmetrie die Koordi-

nationszahl vergrößert, so daß man zu dem Satz gelangt: Beim Übergang von der Koordinationszahl 8 zur Koordinationszahl 12 erhöht sich die Elektronenentropie um einen Betrag, der zwischen $R \cdot \ln 1$ und $R \cdot \ln 1,5$ pro Molelektron liegt.

Bei Kobalt wurden die spezifischen Wärmen oberhalb und unterhalb des Umwandlungspunktes gemessen (37) (Abb. 2). Danach haben die beiden Modifikationen — bei niedriger Temperatur hex. 12, bei hoher kub. 12 — in der Nähe des Umwandlungspunktes die gleiche spezifische Wärme; der Unterschied ihrer inneren Energie ΔU und ihrer Entropie ΔS ist also innerhalb dieses Temperaturgebietes unabhängig von der Temperatur. Der Unterschied der freien Energie wird

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S.$$

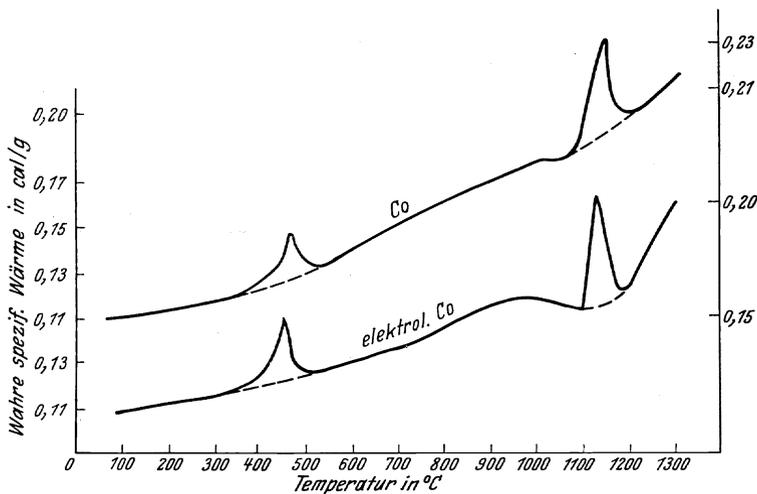


Abb. 2. Spezifische Wärme von KOBALT nach UMINO. Bei 470° Gitterumwandlung, bei 1100° magnetische Umwandlung. Entnommen aus (37).

Bekanntlich verläuft — bei Vernachlässigung einer etwaigen Volumänderung — eine Umwandlung in der Richtung, in welcher ΔF negativ ist. Nimmt man an, daß der gesamte Entropieunterschied zwischen kubischem und hexagonalem Gitter gleich dem Unterschied der Elektronenentropien ist, was durch die erwähnte Temperaturunabhängigkeit nahegelegt wird, so ist nach den obigen Sätzen ΔS beim Übergang vom hexagonalen zum kubischen Gitter > 0 , und man kann mit Hilfe der beobachteten Umwandlungswärme ΔU_0 den Verlauf des Unterschieds der freien Energien nach Abb. 3 zeichnen. Wie man sieht, ergeben sich die richtigen Existenzverhältnisse: Bei niedriger Temperatur hat das hexagonale Gitter die kleinere freie Energie und ist deshalb thermodynamisch stabil; oberhalb des Umwandlungspunktes muß dagegen das kubische Gitter auftreten, dessen Elektronensystem die größere Entropie besitzt. Dieselben Verhältnisse ergeben sich auch bei Cer und Thallium.

Rechnet man aus Umwandlungswärme und Umwandlungstemperatur nach Abb. 3 den Entropieunterschied aus, so erhält man Werte, die innerhalb der oben genannten Grenzen liegen.

Beim Eisen kann man auf Grund des zweiten der oben aufgestellten Sätze zunächst die Umwandlung der β - in die γ -Modifikation ebenso darstellen. In seinem weiteren Verlauf kann aber hier der Unterschied der freien Energien nicht mehr temperaturunabhängig sein, weil die den Ferromagnetismus verursachenden Elektronen im Unterschied von den anderen Metallelektronen eine endliche spezifische Wärme besitzen. Auf Grund von Formeln W. PAULIS (12) kann aber mit Hilfe der gemessenen paramagnetischen Suszeptibilität dieser Elektronen und der Umwandlungswärmen β - γ und γ - δ der Temperaturverlauf der gesamten und daraus der der freien Energie (oberhalb des Curiepunktes) abgeschätzt werden — wieder unter der Annahme, daß der gesamte Entropieunter-

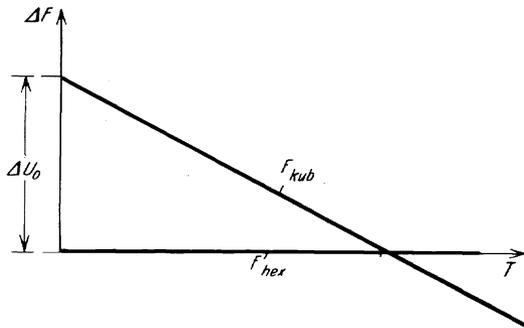


Abb. 3. Freie Energie des Elektronensystems zweier Metallmodifikationen.

schied von den beiden Elektronensystemen herrührt. In Abb. 4 sind beide Kurven gezeichnet. Wie man sieht, schneiden sich die Kurven der freien Energie des raumzentrierten Gitters F_{ad} und des flächenzentrierten F_γ mit sehr befriedigender Genauigkeit auch im zweiten Umwandlungspunkt γ - δ (A 4), wenn der infolge der Koordinationszahlenänderung anzunehmende Entropieunterschied ΔS_0 innerhalb der zulässigen Grenzen so gewählt worden war, daß sie sich im Umwandlungspunkt β - γ (A 3) schneiden.

Die hier gegebene einheitliche Deutung der metallischen Umwandlungen muß selbstverständlich noch weiter durch Messungen von spezifischen Wärmen bis herauf zu hohen Temperaturen und bei sehr niederen Temperaturen bestätigt werden. Wie später gezeigt wird, ist sie auch wichtig für das Verständnis der Vorgänge in Mischkristallen.

4. Die Atomradien der Metalle. Die röntgenographisch meßbaren Abstände der Atomschwerpunkte des Kristallgitters und das daraus berechenbare spezifische Volumen der Elemente im festen Zustand wurden von V. M. GOLDSCHMID (39) systematisch untersucht. Er konnte

im Anschluß an eine Arbeit von W. L. BRAGG (38) zeigen, daß die Atomabstände in Legierungen aus denjenigen der Elemente dadurch sich berechnen lassen, daß man jedem Element einen bestimmten Atomradius zuordnet; die Summe der Atomradien zweier Elemente kann gleich ihrem Atomabstand in Mischkristallen und Verbindungen gesetzt werden,

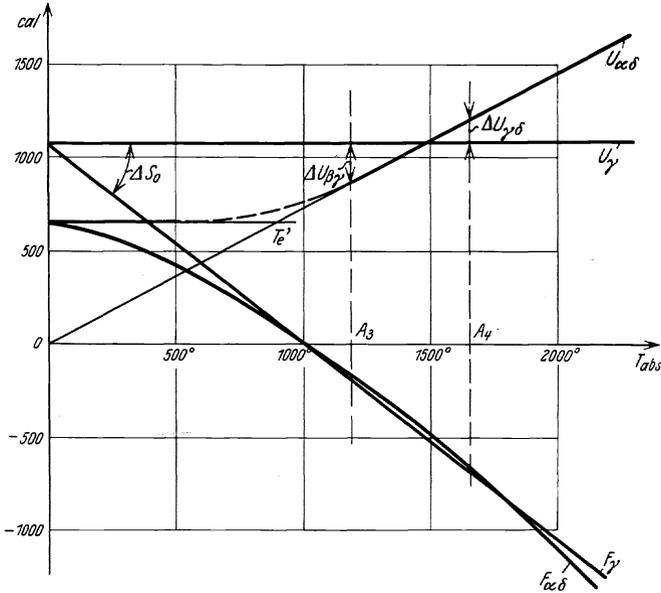


Abb. 4. Gesamtenergie und freie Energie von raum- und flächenzentriertem Eisen (Nur gültig oberhalb des Curiepunktes).

wenn man bei einer Veränderung der Koordinationszahl bestimmte Korrekturen anbringt und sich auf Kristalle derselben Bindungsart (empirisch als kommensurable Kristalle bezeichnet) beschränkt. Die Korrektur besteht in der Berücksichtigung einer Kontraktion beim Übergang auf kleinere Koordinationszahlen, welche bei allen Metallen mit kleinen Schwankungen etwa folgende Werte erreicht (Tabelle 2):

Tabelle 2.

Koordinationszahlenänderung	Kontraktion
12 → 8	3 %
12 → 6	4 %
12 → 4	12 %

Beim Übergang von hexagonaler zu kubischer dichtester Kugelpackung findet man keine merkbare Änderung des Atomabstandes.

Diese Kontraktionen stehen in direktem Zusammenhang mit der oben S. 333 eingeführten Abnahme der Gesamtenergie bei den entsprechenden Umwandlungen, insbesondere

beim Eisen. Die quantitative Form des Zusammenhangs ist wohl für polare Bindung experimentell bestimmt (41), nicht aber für Metallstrukturen. Die große Kontraktion beim Übergang auf die Koordinationszahl vier ist ein Anzeichen für eine Änderung der ganzen

den Kristallen der Ausgangsstoffe zukam, oder es treten ganz neue Gitter auf, die wir metallische Verbindungen nennen¹. Die im folgenden besprochenen Erscheinungen zeigen sich in beiden Fällen; auch Verbindungen bilden Mischkristalle, Überstrukturen und Eutektika. Die experimentellen Untersuchungen dieser Fragen beschränkten sich bisher meist auf den ersten Fall, deshalb soll im folgenden Kapitel nur von ihm gesprochen werden.

1. Mischkristalle. Alle Metallstrukturen haben die Fähigkeit, weitgehend Mischkristalle zu bilden, d. h. fremde Atome in ihr Gitter (Grundgitter) aufnehmen zu können, ohne daß dieses zerfällt oder seine Symmetrie und Koordinationszahl ändert. Bekanntlich kann man aus der etwa pyknometrisch gemessenen Dichte und der röntgenographischen Gitterkonstanten die Zahl der Atome pro Grundzelle des Gitters berechnen. Ist diese gleich derjenigen im Grundgitter, so ersetzen die Fremdatome einzelne Atome des Grundgitters (Substitutionsmischkristall), ist sie größer als im Grundgitter, so sind die Fremdatome in Lücken des Grundgitters, die meist kristallographisch festliegen, eingelagert. Der erste Fall ist weitaus häufiger, der zweite wurde bisher nur beim Einbau von Metalloiden mit kleinem Atomradius, wie *C*, *N*, *H* in Metallgitter gefunden (ebenso beim Einbau von Metallen und Nichtmetallen in die Nickelarsenidstrukturen).

In beiden Fällen ändert sich beim Eintritt der Fremdatome die Gitterkonstante des Grundgitters. In erster Näherung ist diese Änderung nach VEGARD (58) direkt proportional der Zahl der eingebauten Fremdatome und bei Substitution außerdem der Differenz der Atomradien zwischen Fremdatom und Grundatom.

Nur bei Substitution möglich ist die lückenlose Mischkristallbildung zweier Metalle. Hierbei können allmählich alle Atome des Grundgitters durch die eines zweiten Metalls ersetzt werden, ohne daß bei irgendeiner Konzentration eine zweite Phase auftritt. Innerhalb einer Genauigkeit von 1% gilt auch hier das VEGARDSche Gesetz. Genauere Messungen, die bei den lückenlosen Mischkristallreihen *Ag—Au*, *Cu—Ni*, *Mo—W* angestellt wurden, haben nur im letzteren Fall die genaue Gültigkeit dieses Gesetzes bestätigt; in den anderen Systemen trat eine merkbare Kontraktion des Gitters bei der Mischkristallbildung auf, die auch durch Annahme einer höheren Potenz der Konzentration im VEGARDSchen Gesetz (59) nicht zu beschreiben ist. So zeigt Abb. 5 die genaue Gitterkonstante der Gold-Silbermischkristalle (43); wie man sieht, unterschreitet hier die Gitterkonstante des Mischkristalls infolge der Kontraktion sogar die Werte der beiden Komponenten.

¹ Wir trennen also die Überstrukturphasen, deren Raumgitter dem des umgebenden Mischkristalls noch weitgehend ähnlich ist, von den wirklichen Verbindungen.

2. Überstruktur in Mischkristallen. Zur Erklärung der von ihm aufgefundenen scharfen Konzentrationsgrenzen der Resistenz gegen chemischen Angriff hat G. TAMMANN (60) im Jahre 1919 die Hypothese aufgestellt, daß in Mischkristallen, die durch lange Wärmebehandlung in den thermodynamischen Gleichgewichtszustand gebracht wurden, die chemisch verschiedenartigen Atome auch an strukturell verschiedenen, periodisch wiederkehrenden Gitterpunkten sich befinden, daß sie also regelmäßig, wie in der Steinsalzstruktur die Chlor- und Natrium-atome, in der Besetzung der Gitterpunkte miteinander abwechseln. Diese Hypothese kann röntgenographisch nachgeprüft werden, weil die regelmäßige Anordnung das Auftreten neuer Linien, der sogenannten

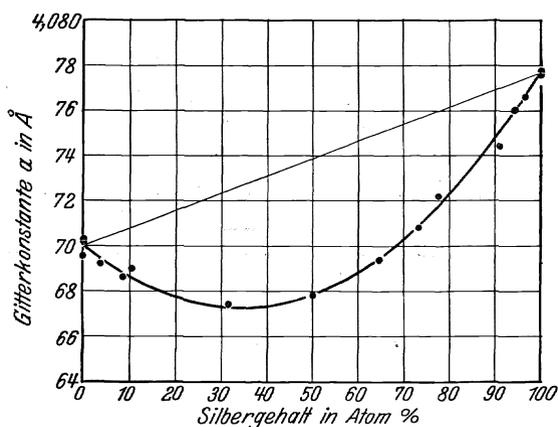


Abb. 5. Gitterkonstanten der lückenlosen Mischkristallreihe Gold-Silber nach SACHS und WEERTS (43).

Überstrukturlinien, im DEBYE-SCHERRER-Diagramm fordert, welche zwischen den wegen der oben besprochenen Gitterkonstantenänderung nur wenig verschobenen Linien des Grundgitters liegen sollten, während die regellose Verteilung verschiedenartiger Atome auf die Gitterpunkte des Grundgitters nach Rechnungen M. v. LAUES (69) sich nur durch eine gleichmäßige Verstärkung des zwischen den Linien befindlichen Schleiers bemerkbar macht. Zahlreiche Untersuchungen in dieser Richtung haben die TAMMANNsche Hypothese in einzelnen Fällen bestätigt, in anderen widerlegt.

Nach der statistischen Thermodynamik ist folgendes zu erwarten: Man kann annehmen — und durch die unten erwähnte Kontraktion wird es experimentell bestätigt —, daß der Übergang einer unregelmäßigen Anordnung in die regelmäßige, solange er nicht mit einer Änderung der Bindungsverhältnisse, d. h. des Elektronensystems, verbunden ist, stets eine Abnahme der Gesamtenergie mit sich bringt. Daher muß sich in diesem Fall am absoluten Nullpunkt der Temperatur eine vollständig

regelmäßige Atomverteilung in einem Mischkristall einstellen, wenn dieser überhaupt noch beständig und noch nicht schon in zwei Phasen zerfallen ist. Für höhere Temperaturen muß berücksichtigt werden, daß die unregelmäßige Anordnung eine größere Entropie besitzt als die regelmäßige und daß der Einfluß dieser Entropie in der für die Stabilität maßgebenden freien Energie (s. S. 334) mit wachsender Temperatur gegenüber dem der Gesamtenergie zunimmt. Deshalb wird mit steigender Temperatur die Anordnung unregelmäßiger, um so mehr, je kleiner die Fehlorderungsarbeit, d. h. die zur Überführung eines Atoms aus einer geordneten in eine ungeordnete Lage aufzubringende Arbeit ist. Formelmäßig wurden diese Verhältnisse von WAGNER und SCHOTTKY (61) dargestellt.

Tabelle 4 gibt (durch ihre stöchiometrische Zusammensetzung) diejenigen Mischkristallkonzentrationen an, in deren Umgebung röntgenographisch, hauptsächlich durch JOHANNSON und LINDE, solche Überstrukturen gefunden wurden. Dabei sind außer der gesamten Koordi-

Tabelle 4.

System	Struktur des Mischkristalls	Geordnete Verteilung	
		Zusammensetzung	Struktur
<i>Au-Cu</i>	kub. 12	<i>Au Cu</i> ₃	kub. 12; 12,4 tetr. 12; 8,8
<i>Pd-Cu</i>	kub. 12	<i>Pd Cu</i> ₃	kub. 12; 12,4 kub. 8; 8,8
<i>Pt-Cu</i>	kub. 12	<i>Pt Cu</i> ₃	kub. 12; 12,4 kub. 12; 6,6 rhombd. 12; 6,6
<i>Mg-Cd</i>	hex. 12	<i>Cd Mg</i> ₃	hex. 12; 12,4
<i>Ir-Os</i>	hex. 6 (12) ?	<i>Cd₃Mg</i> <i>Ir Os</i>	hex. 6 (12); 12,4 hex. 12; 6,6?

nationszahl des Mischkristalls auch die gegenseitigen Koordinationszahlen der chemisch verschiedenen Atome in ihrer regelmäßigen Verteilung angegeben. Die Überstrukturlinien zeigten sich stets in einer Stärke, die einer annähernd vollständig regelmäßigen Anordnung der Atome entspricht. Nur bei *AuCu*₃ konnte an den röntgenographisch leichter untersuchbaren Einkristallen zwischen 350 und 400° C eine leichte Schwächung der Überstrukturlinien beobachtet werden (107), welche anzeigt, daß die nach dem oben Gesagten theoretisch zu erwartende, mit der Temperatur zunehmende Unregelmäßigkeit der Atomverteilung vorhanden ist. In anderen Fällen (*AuCu*, *MgCd*₃, *Mg₃Cd*) konnte diese Unregelmäßigkeit an einem Anstieg des elektrischen Widerstands und des spezifischen Volumens leichter erkannt werden.

Bei Mischkristallen, deren Atomkonzentrationsverhältnis 1 : 1 beträgt, stellt sich meist eine regelmäßige Atomverteilung niedriger Symmetrie ein, und dementsprechend ändert sich stets auch die Form der Grundzelle: So wird die Zelle von *AuCu* tetragonal, mit einem Achsen-

verhältnis bis zu $c/a = 0,93$. Mit steigender Temperatur nimmt dieser Wert gleichzeitig mit dem elektrischen Widerstand zu und nähert sich dem Wert eins. Bemerkenswert ist, daß bei $AuCu$ auch bei niedriger Temperatur durch eine starke Verformung ein Achsenverhältnis von 0,98 erzwungen werden kann, ohne daß die Stärke der Überstrukturlinien sich merkbar ändert. Bei $PdCu$ stellt sich mit der regelmäßigen Anordnung ein raumzentriert kubisches Gitter ein, so daß eine sogenannte Cäsiumchloridstruktur entsteht. Bekanntlich kann man das kubisch raumzentrierte Gitter als ein tetragonal flächenzentriertes auffassen mit dem ganz bestimmten Achsenverhältnis $c/a = 1/\sqrt{2} = 0,7$; daher kann die Struktur von $PdCu$ als ein Grenzfall der Tetragonalität des $AuCu$ betrachtet werden. Andererseits kann sie auch unter die im nächsten Abschnitt zu betrachtenden wirklichen Verbindungen gerechnet werden. Bei $PtCu$ stellt sich eine Atomverteilung und Zellenform kubischer Symmetrie ein; bei einem Gehalt von etwas mehr als 50 At% Pd außerdem noch eine Überstruktur rhomboedrischer Symmetrie und Zellform, deren Achsenwinkel $90^{\circ}54'$ beträgt, so daß die Abweichung von der kubischen Symmetrie sehr klein ist. Ein genaueres Zustandsdiagramm ist für dieses System noch nicht aufgestellt. Bei den regelmäßigen Atomverteilungen mit dem Atomkonzentrationsverhältnis 1 : 3 ändert sich die Gittersymmetrie gegenüber dem Mischkristall nicht. Bei allen Überstrukturen wird die Dichte um einige Promille größer als im Mischkristall (63).

Schon die ersten, am System Gold-Kupfer von KURNAKOW ausgeführten Härte- und Leitfähigkeitsmessungen, welche auf eine regelmäßige Verteilung der Atome in Mischkristallen schließen ließen, zeigten auch, daß diese Verteilung bei ganz bestimmten Temperaturen in einen andersartigen, wahrscheinlich regellosen Mischkristall überging. Zahlreiche weitere Untersuchungen der Leitfähigkeit und des spezifischen Volumens haben dies bestätigt; so zeigt Abb. 6 ein von GRUBE und Mitarbeitern (63) bei sehr langsamem Erwärmen der Legierung $AuCu$ mit 50 At% Au erhaltenes Widerstandsdiagramm, wie es ganz ähnlich auch bei $AuCu_3$ sowie bei $CdMg_3$ und Cd_3Mg auftritt. Dieses Diagramm konnte von DEHLINGER und GRAF (106) an Einkristallen, welche besonders gute Beobachtung zulassen und die von den einzelnen Temperaturen abgeschreckt waren, röntgenographisch kontrolliert werden. Wie schon bei Untersuchungen von GORSKY, ergab sich dabei folgendes: Unterhalb des scharfen Sprungs der Widerstandskurve treten die Überstrukturlinien in annähernd der vollen, von einer regelmäßigen Verteilung geforderten Stärke auf. Dem leichten Anstieg des Widerstands oberhalb 300° entspricht eine langsame Annäherung des tetragonalen Achsenverhältnisses an den Wert eins. Alle diese Erscheinungen rühren zweifellos her von dem oben besprochenen, theoretisch einfach zu erklärenden Anstieg der Unregelmäßigkeit der Atomverteilung mit steigen-

der Temperatur. Nicht zu erklären ist aber damit der bei 425° einsetzende, sehr scharfe Sprung des Widerstandes, dem röntgenographisch ein vollständiges Verschwinden der Überstrukturlinien entspricht. Oberhalb des Sprungs verläuft die Widerstandskurve vollkommen linear; röntgenographisch ist keine Spur von regelmäßiger Atomverteilung mehr sichtbar. Die Symmetrie ist vollständig kubisch.

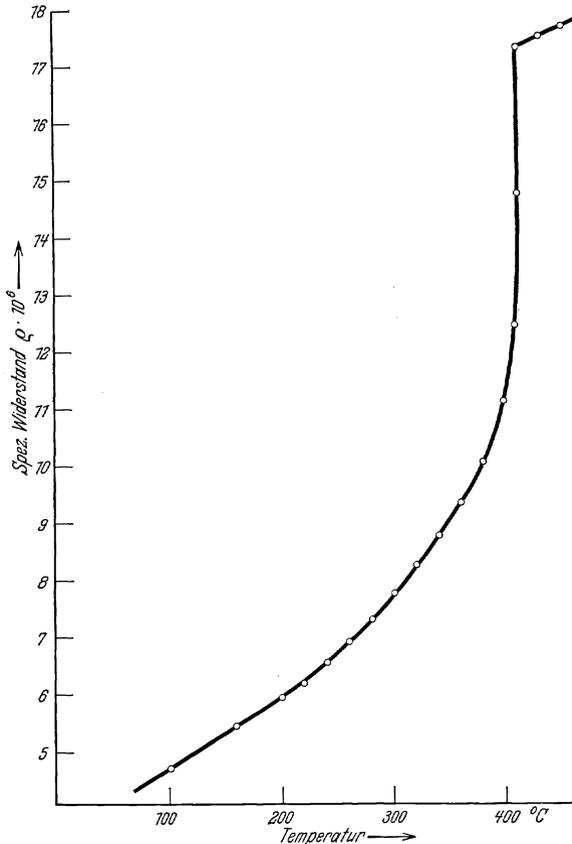


Abb. 6. Widerstand von $AuCu$ im thermodynamischen Gleichgewicht nach GRUBE.

Die bei schnellerem Abkühlen von hohen Temperaturen und beim Erwärmen von Proben, die noch nicht im vollen thermodynamischen Gleichgewicht sind, auftretenden Komplikationen (62) konnten durch eine Untersuchung der Schärfe der Überstrukturlinien aufgeklärt werden (106), wie in Abschnitt II, A auseinandergesetzt wird.

Es erhebt sich nun die Frage, ob die oberhalb des Sprungs röntgenographisch gefundene, mindestens annähernd vollständig unregelmäßige Atomverteilung im thermodynamischen Gleichgewicht steht. Für diese Ansicht sprechen folgende experimentelle Tatsachen:

a) Der lineare Temperaturverlauf der Widerstandskurve in diesem Gebiet ist ohne jede Wärmebehandlung stets reproduzierbar, während in Gebieten, in welchen regelmäßige Anordnungen stabil sind, auch nach stundenlangem Glühen immer noch weitere Widerstandsänderungen bemerkbar sind.

b) Die Geschwindigkeit, mit der sich in einer noch nicht im Gleichgewicht befindlichen Probe die Atome in die regelmäßige Verteilung einordnen, kann mit Hilfe von Intensitätsmessungen an den Überstrukturlinien ohne jede weitere Annahme gemessen werden. Sie nimmt nun im Temperaturgebiet unterhalb des Sprungs bei Annäherung an diesen sehr stark zu, um dann am Sprung selbst plötzlich auf Null zurückzugehen. Unterhalb des Sprungs hat also die Geschwindigkeit der Diffusion der Atome in die regelmäßige Verteilung einen normalen Temperaturverlauf; oberhalb des Sprungs aber, wo sie doch wegen der höheren Temperatur noch größer sein sollte, wird sie Null.

Unter der selbstverständlichen Annahme, daß ein isothermer Vorgang dem thermodynamischen Gleichgewicht zustrebt und zwar mit umso größerer Geschwindigkeit, je entfernter er vom Gleichgewicht ist, muß man aus beiden Experimenten schließen, daß die regellose Anordnung oberhalb des Sprungs schon im Gleichgewicht ist, also keiner Veränderung mehr bedarf.

Einen Hinweis auf die Ursachen dieses plötzlichen Sprungs der Atomverteilung geben die in II, A näher beschriebenen röntgenographischen Beobachtungen des beim Abkühlen von $AuCu$ über den Sprung hinweg auftretenden instabilen Zwischenzustandes (106). Danach ist die tetragonale Symmetrie und das Achsenverhältnis c/a der Grundzelle schon vollständig ausgebildet, wenn nur ein kleiner Teil der Atome regelmäßig eingeordnet sind (Abb. 20). Der primäre Vorgang beim Sprung scheint also die Änderung der Gittersymmetrie zu sein, der die Einordnung oder Entordnung der Atome erst nachfolgt. Nach den in Abschnitt I, A 3 schon angewandten Vorstellungen hat aber der Übergang von tetragonaler zu kubischer Symmetrie eine Vermehrung der Elektronenentropie zur Folge, welche nach Abb. 7 bewirkt, daß die freie Energie des kubischen Mischkristalls mit unregelmäßiger Atomverteilung oberhalb einer bestimmten Temperatur, das ist der Sprungtemperatur, kleiner wird als die jedes tetragonalen Gitters mit annähernd geordneter Atomverteilung (das Vorzeichen der in Abb. 7 angedeuteten gesamten

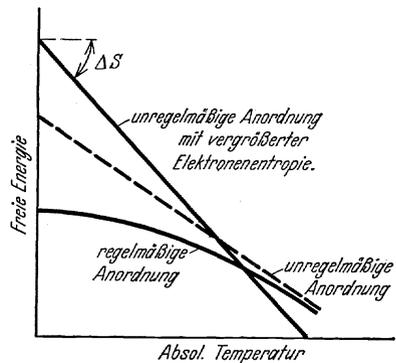


Abb. 7. Freie Energie von Mischkristall und regelmäßiger Atomverteilung (ohne Berücksichtigung des von Gitterschwingungen herrührenden Anteils).

Energieänderung beim Sprung ist durch die beobachtete Aufweitung des Gitters beim Übergang zur kubischen Symmetrie experimentell gegeben; daher kommt man wohl ohne die Annahme einer Entropieänderung nie aus).

Wesentlich für diese Erklärung der experimentellen Tatsachen ist die Annahme, daß auch nur wenige Atome, die regelmäßig mit tetragonaler Symmetrie eingeordnet sind, eine Änderung der Form und Elektronensymmetrie des ganzen kohärenten Gitters hervorrufen müssen. Wie leicht zu sehen, wäre ja eine mehr oder weniger tetragonale Atomverteilung im kubischen Gitter thermodynamisch stabiler als die ganz unregelmäßige Anordnung, muß also aus mechanischen Gründen ausgeschlossen werden. Eine direkte experimentelle Rechtfertigung dieser Annahme bildet die Existenz des Zwischenzustandes von $AuCu$ nach Abb. 20.

Auch wenn eine regelmäßige Atomverteilung ohne Änderung der Gittersymmetrie des Mischkristalls möglich ist, wie es bei einem Mischungsverhältnis von 1 : 3 der Fall ist, muß sich beim Eintritt einer solchen der Elektronenzustand ändern: In einer regellosen Verteilung sind die chemisch verschiedenen Atome ohne Unterschied miteinander koordiniert (erste Koordinationszahl der Tabelle 4), während bei regelmäßiger Verteilung eine Koordination nur zwischen den gleichartigen Atomen anzunehmen ist. Daher sinkt beim Übergang von regelloser zu regelmäßiger Verteilung die Koordinationszahl und nach den früher aufgestellten Sätzen damit auch die Elektronenentropie, so daß alles oben Gesagte ohne weiteres auch auf diesen Fall übertragen werden kann.

3. Eigenschaften der regellosen Atomverteilung in Mischkristallen. Nach dem vorhergehenden muß angenommen werden, daß bei den in Tabelle 4 aufgezählten Mischkristallen bei Temperaturen oberhalb des Widerstandssprunges der Abb. 6 eine regellose Verteilung der chemisch verschiedenen Atome über die Gitterpunkte im thermodynamischen Gleichgewicht ist. Bei den anderen Mischkristallsystemen, wie $Ag-Au$, $Cu-Ni$, $Mo-W$, bei welchen in verschiedenen Untersuchungen, teilweise auch an Einkristallen, keinerlei Überstrukturlinien gefunden wurden (bei $Au-Ag$ wurde auch der für regellose Anordnung charakteristische Intensitätsanstieg des Schleiers zwischen den Linien gefunden [45]), kann dasselbe mit großer Wahrscheinlichkeit vermutet werden. Auch hier ist aber bei noch tieferen Temperaturen mit einer Umwandlung in eine regelmäßige Anordnung oder mit einem Zerfall der Mischkristalle in zwei Phasen oder, wie es bei den Systemen $Au-Pt$ und $Ag-Pt$ wahrscheinlich ist (47, 48), mit beidem zu rechnen.

Die besonderen Eigenschaften, welche die Mischkristalle infolge der in ihnen herrschenden regellosen Atomverteilung bekommen, können experimentell durch einen Vergleich ihrer Zahlenwerte oberhalb und unterhalb des Widerstandssprunges bestimmt werden oder sie können

aus ihrer Änderung innerhalb des Gebiets des Anstiegs der Unregelmäßigkeit ermittelt werden.

Für den elektrischen Widerstand kann dies an Hand der Abb. 6 geschehen, die nach niederen Temperaturen zu durch Messungen von SEEMANN (66) vervollständigt wurde. Man findet so, daß bei $AuCu$ und ebenso bei $AuCu_3$ der Widerstand unterhalb der Sprungtemperatur bis zu den tiefsten Temperaturen wesentlich steiler mit der Temperatur abfällt als bei den reinen Metallen, während der Temperaturkoeffizient des regellosen Mischkristalls oberhalb des Sprungs annähernd dem der reinen Metalle gleich ist. Daraus ist zu schließen, daß die Unordnung der Atome einen von der Temperatur annähernd unabhängigen Zusatzwiderstand mit sich bringt (Regel von MATHIESSEN), der unterhalb des Sprungs mit der Temperatur deshalb abnimmt, weil hier nach dem früher Gesagten auch die Unregelmäßigkeit der Atomverteilung ab-

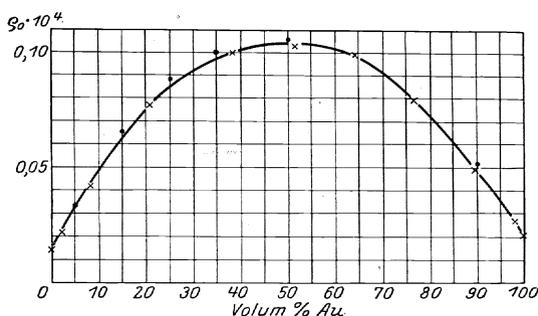


Abb. 8. Widerstandsverlauf in der Mischkristallreihe Gold-Silber (68).

nimmt. Wie der Zusatzwiderstand von dem Grad der Unordnung abhängt, ergibt sich am besten aus den in Abb. 8 dargestellten Messungen des Widerstandsverlaufes in einer lückenlosen Mischkristallreihe mit der Konzentration (68): Bei kleiner Konzentration verläuft der Widerstand linear mit derselben, weicht aber bei größeren Konzentrationen von der Geraden nach unten ab. Nach einer Rechnung von NORDHEIM (73) kann das wellenmechanisch so gedeutet werden: Regelmäßig, d. h. periodisch eingebaute Fremdatome bringen keinen Zusatzwiderstand mit sich, weil die als Wellenbewegung aufzufassende Bewegung der Leitungselektronen im Gitter mit der Periode in eine Art von Resonanz treten kann. Durch jede Abweichung von der Periodizität aber werden die Elektronenwellen unregelmäßig gestreut und gehen für die Leitung verloren, was sich als Widerstand bemerkbar macht. Die Störung der Periodizität ist aber beim Einbau von wenigen Fremdatomen am größten; sind schon zahlreiche Fremdatome eingebaut, so wird mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit das nächste hereinkommende Fremdatom an eine Stelle gelangen, an der es mit einigen anderen Fremd-atomen zusammen ein periodisches Gitter, wenn auch mit großer Periode,

bildet. Ein so eingebautes Atom wird also keinen Zusatzwiderstand mehr bringen, was die Abweichung der in Abb. 8 gezeigten Kurve von der Linearität erklärt.

Auch die Verformungsfestigkeit ist nach SACHS und WEERTS (64) im geordneten Zustand wesentlich kleiner als im Mischkristall und nähert sich den für reine Metalle gültigen Werten. Trägt man den Verlauf der zum Einsetzen des Gleitens von Gold-Silbermischeinkristallen nötigen Schubspannung in Abhängigkeit von der Mischkristallkonzentration auf (64), so erhält man nach Abb. 9 einen Verlauf, der dem des elektrischen Widerstandes mit der Konzentration (Abb. 8) auffallend ähnlich ist. Wie die Widerstandserhöhung, so scheint also auch die Festigkeitssteigerung (Verfestigung) der Mischkristalle hauptsächlich durch die Unregelmäßigkeit der Atomverteilung verursacht zu sein, während die

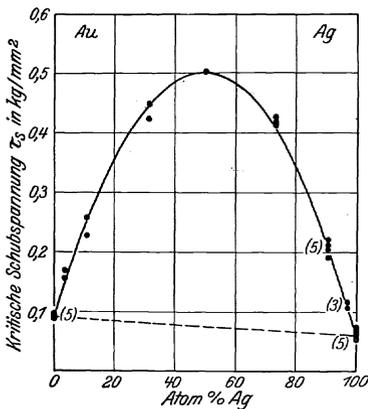


Abb. 9. Verlauf der zum Einsetzen des Gleitens notwendigen Schubspannung bei Gold-Silber-einkristallen nach SACHS und WEERTS (64).

zur Fortsetzung des Gleitens nötige Spannung mehr von speziellen Atomeigenschaften beeinflusst zu sein scheint (64).

Zur Erklärung der Vergütung im System $Au-Cu$ (s. S. 366) wurde von U. DEHLINGER die Hypothese aufgestellt, daß die infolge irgendwelcher Gitterstörungen auftretenden inhomogenen Schubspannungen, nicht aber die kugelsymmetrischen Spannungen in Metallgittern eine Verfestigung hervorrufen. Diese Hypothese kann wohl auch die vorliegenden Verhältnisse erklären. Wie man nämlich aus Abb. 10a leicht sieht, bringt eine geordnete Verteilung verschiedener Atome höchstens kugelsymmetrische Spannungen —

etwa wegen des verschiedenen Atomradius der einzelnen Atome — aber keine inhomogenen Schubspannungen hervor. Jede Abweichung von der Periodizität aber erzeugt nach Abb. 10b einen elliptischen Spannungszustand, der in einzelnen (in Abb. 10b durch Pfeile hervorgehobenen) Richtungen beträchtliche inhomogene Schubspannungen mit sich bringt. Aus der geometrischen Tatsache, daß bei höheren Konzentrationen der Fremdatome ein weiterer Einbau von solchen kleinere Abweichungen von der Periodizität zur Folge hat als bei niederen Konzentrationen, folgt dann wie beim elektrischen Widerstand der nach Abb. 9 experimentell gefundene Kurvenverlauf.

4. Mehrphasige Systeme. Die meisten der aus zwei oder mehr Komponenten bestehenden Systeme scheiden beim Erstarren aus der Schmelze nicht nur eine Phase (Kristallgitter), sondern nebeneinander mehrere sol-

cher aus. Die Höchstzahl der im Gleichgewicht möglichen Phasen wird durch die Phasenregel bestimmt; z. B. können beim Zusammenschmelzen zweier Komponenten gleichzeitig höchstens zwei feste oder flüssige Phasen existieren, nur bei ganz bestimmten Temperaturen und Konzentrationen können es drei sein. Der Temperatur- und Konzentrationsbereich, in welchem eine oder zwei bestimmte Phasen existieren können, wird durch das bekannte Zustandsdiagramm aufgezeichnet.

Hier erhebt sich nun die Aufgabe, die Grenzen dieser Existenzbereiche röntgenographisch zu bestimmen. Und zwar, weil die Grenzen gegenüber flüssigen Phasen durch thermische Methoden leichter festzulegen sind, handelt es sich hauptsächlich um die Umwandlungen im

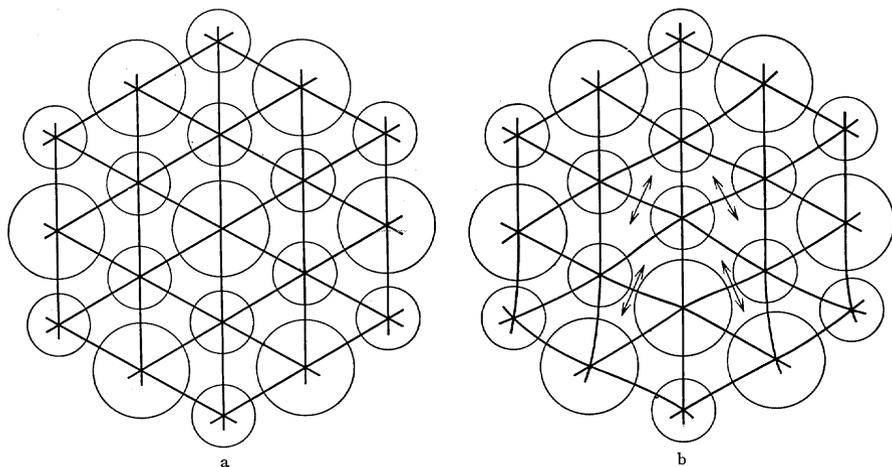


Abb. 10a. Netzebene (111) von $AuCu_3$ mit geordneter Atomverteilung. — Abb. 10b. Geringe Störung der Ordnung durch Versetzen eines Atompaars.

festen Zustand, also um die Temperaturen und Konzentrationen, bei welchen ein Mischkristall keine weiteren Fremdatome mehr aufnehmen kann, sondern statt dessen eine zweite Phase auftritt. Von vornherein sind dafür zwei Methoden denkbar:

a) Die Intensität der DEBYE-SCHERRER-Linien im mehrphasigen Gebiet wird untersucht. Die Temperatur und Konzentration des Systems wird, unter Einhaltung des thermodynamischen Gleichgewichts, solange verändert, bis die Intensität der Linien der einen Phase Null geworden ist. Durch die betreffende Temperatur und Konzentration wäre eine Grenzlinie des Zustandsdiagramms festgelegt. Diese Methode ist deshalb nicht anwendbar, weil sich gezeigt hat, daß wegen der sogenannten Extinktion das Intensitätsverhältnis der Linien zweier miteinander gemischter Phasen nicht nur vom Mengenverhältnis dieser Phasen, sondern in hohem Grad auch von ihren Korngrößen abhängt. Nur bei sehr kleinen Korngrößen kann daher aus der Linienintensität das Mengen-

verhältnis der anwesenden Gitter rechnermäßig bestimmt werden (70, 71). Sollte es gelingen, durch geeignete Behandlung auch Metalllegierungen in einen solchen Zustand zu bringen, so könnte röntgenographisch eine quantitative Analyse nicht nur der Elemente, sondern auch der Phasen als solcher durchgeführt werden.

b) Wie oben erwähnt, ändert sich die Gitterkonstante eines Mischkristalls beim Einbau von Fremdatomen. In Gebieten aber, in welchen zwei Phasen existieren können (bei zwei Komponenten und konstantem Druck), bleibt der Gehalt der Einzelphasen an Fremdatomen konstant. Beobachtet man also die Gitterkonstante einer Phase in Abhängigkeit von der Gesamtkonzentration des Systems bei einer bestimmten Temperatur, so ändert sie sich, solange man sich im einphasigen Gebiet

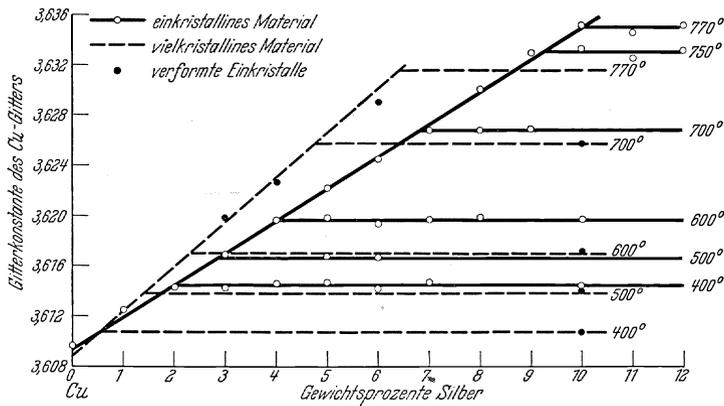


Abb. 11. Abhängigkeit der Gitterkonstanten vom Gesamtgehalt an Silber im System Cu-Ag.

befindet; sie bleibt konstant von der Konzentration ab, bei der die Ausscheidung der zweiten Phase beginnt. Abb. 11 zeigt eine solche Messung auf der Kupferseite des Systems $Ag-Cu$. Wie man sieht, kann die Grenzkonzentration aus dem Schnitt zweier Kurven mit großer Genauigkeit bestimmt werden; durch Abschrecken von verschiedenen Temperaturen kann der Verlauf der Grenzkonzentration mit der Temperatur festgelegt werden. Abb. 12 zeigt die Umzeichnung der Messungen in ein Zustandsdiagramm.

Ein Teil der in Abb. 11 und 12 eingetragenen Kurven wurde von AGEW, HANSEN und SACHS (49) an vielkristallinem Material erhalten. Die von ihnen gefundene Löslichkeitskurve stimmt im wesentlichen mit den auf andere Weise gefundenen Kurven überein. Die röntgenographischen Untersuchungen wurden von F. WIEST (50) an Einkristallen wiederholt. Wie man aus den Abbildungen sieht, fand er, daß diese Einkristalle ihre Gitterkonstante mit zunehmendem Gehalt an gelöstem Silber viel weniger rasch ändern als vielkristallines Kupfer und daß sie,

besonders bei niederen Temperaturen, viel mehr Silber zu lösen vermögen als jenes. Wurden dieselben Einkristalle verformt, so stellten sich wieder die an vielkristallinem Material gefundenen Werte ein. Durch besondere Versuche wurde bewiesen, daß in beiden Fällen thermodynamisches Gleichgewicht erreicht war (wenn man davon absieht, daß ein vielkristallines Material im Prinzip immer weiter rekristallisieren muß, also niemals im vollen Gleichgewicht sein kann) und daß Verunreinigungen keinen wesentlichen Einfluß hatten. Wie in Abschnitt II, A3 besprochen werden soll, zeigten sich auch in der Kinetik der Ausscheidung beträchtliche Unterschiede zwischen Ein- und Vielkristall. Die besprochenen Versuche wie auch der auf S. 341 erwähnte Versuch an

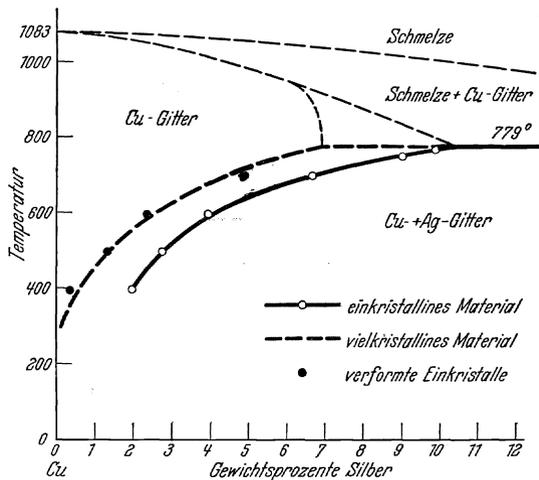


Abb. 12. Aus Abb. 11 gewonnenes Zustandsdiagramm nach WIEST (ergänzt durch die heterogenen Grenzlinien).

$AuCu$ scheinen eine typische Eigentümlichkeit der metallischen Bindung aufzudecken. Ihre Deutung ist wohl nur möglich mit Hilfe der Wellenmechanik (74).

5. Einfluß von Fremdatomen auf die Umwandlungen des Eisens.

Die Frage, wie verändern eingebaute Fremdatome den thermodynamischen Stabilitätsbereich der beiden Eisenmodifikationen, wurde besonders von F. WEVER (72) in zahlreichen Untersuchungen geklärt. Danach gibt es für das Zustandsdiagramm eisenreicher Legierungen zwei Haupttypen: Im ersten Fall (Beispiel Abb. 13) ist von einer bestimmten Mischungskonzentration ab das flächenzentrierte γ -Gitter bei keiner Temperatur mehr stabil; übrig bleibt nur das raumzentrierte α - β -Gitter, das ohne irgendeine Unstetigkeit in die sogenannte δ -Modifikation übergeht, was die Identität dieser beiden Modifikationen beweist. Im anderen Fall (Beispiel Abb. 16, ebenso das bekannte Eisen-Kohlen-

stoffdiagramm) rückt umgekehrt mit steigender Mischungskonzentration die Umwandlungstemperatur β - γ zu niederen und γ - δ zu höheren Werten, da γ -Gebiet wird also erweitert.

In Abb. 14 (72) sind in einer Atomradienkurve, die nach Tabelle 3 gezeichnet ist, die Typen des Zustandsdiagramms angedeutet, welche das jeweilige Element mit Eisen bindet. Wie man sieht, hat der Gittertypus des eingebauten Elementes keinen Einfluß; z. B. verengt das flächenzentrierte Aluminium den Existenzbereich der flächenzentrierten γ -Phase, während zahlreiche andere flächenzentrierte Metalle sich um-

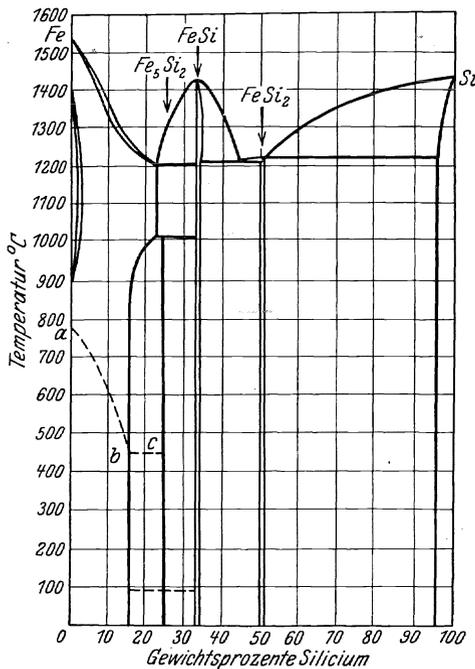


Abb. 13. Zustandsdiagramm Eisen-Silizium mit verengtem γ -Gebiet. (Aus LANDOLDT-BÖRNSTEIN.)

gebaut, alle anderen Elemente substituiert; dies ist nach Abschnitt I, C4 auf den besonders kleinen Atomradius der beiden Elemente zurückzuführen, scheint aber auf die hier besprochenen Verhältnisse keinen direkten Einfluß zu haben.

6. Gegenseitige Mischbarkeit der Metalle (Metalle I. Art). Über die Frage, welche Metallpaare miteinander lückenlose Mischkristallreihen, zweiphasige Systeme ohne neue Gitter und andersartige Verbindungen bilden, hat zuerst BERNAL (34) Untersuchungen angestellt. Seine Ergebnisse lassen sich in folgender Weise ausgestalten:

Man kann Mischungsgruppen der Metalle in folgender Weise definieren: Zu einer Gruppe sollen alle die und nur die Metalle gehören,

gegenüber verhalten. Dagegen zeigt sich sehr deutlich eine enge Beziehung zu den Atomradien: Die in der Nähe der Minima der Atomradienkurve liegenden Elemente erweitern den Existenzbereich der γ -Phase, bei Vergrößerung des Atomradius wird die Stabilität des α -Gitters erhöht und bei weiterer Vergrößerung werden die Elemente ganz unlöslich; eine Ausnahme machen bei dieser Reihenfolge Silber und Cadmium. Quantitative Betrachtungen zeigen weiter, daß die β - γ -Umwandlung durch alle eingebauten Elemente dann unterdrückt wird, wenn die Gitteraufweitung infolge des Einbaues der Fremdatome 3% erreicht hat.

Nur C und N werden in Gitterlücken des Eisens ein-

welche mit mindestens einem anderen Metall der Gruppe eine lückenlose Mischkristallreihe bilden, wobei regelmäßige Anordnungen der Tabelle 4 als Mischkristalle behandelt werden sollen. Da sich eine lückenlose Mischkristallreihe nur zwischen zwei Metallen gleicher Struktur bilden kann, folgt aus der Definition sofort, daß alle Metalle einer Gruppe mindestens in einer ihrer Modifikationen dieselbe Struktur besitzen müssen. So kann zunächst die in Tabelle 5 dargestellte Gruppe I flächenzentrierter Metalle aufgestellt werden. In der Tabelle ist für alle untersuchten Paare innerhalb der Gruppe der Charakter ihres Zustandsdiagramms an-

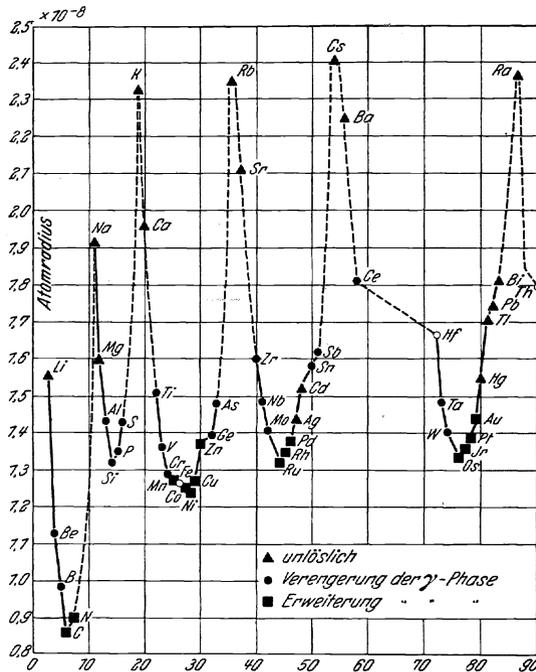


Abb. 14. Die Typen der Eisenlegierungen in Beziehung zu den Atomradien nach F. WEVER (72).

gegeben. Es bedeuten: *m* eine lückenlose Mischkristallreihe, *e* (Eutektikum) ein zweiphasiges Gebiet mit geringer Löslichkeit auf beiden Seiten (z. B. wie Abb. 12), *e*, *fl* eine Mischungslücke im flüssigen Zustand, *fl* Unmischbarkeit im festen und flüssigen Zustand. Der beigefügte Buchstabe *r* bedeutet, daß das betreffende Zustandsdiagramm röntgenographisch nachgeprüft ist, die übrigen Angaben sind aus LANDOLT-BÖRNSTEIN entnommen.

Man sieht aus der Tabelle, daß kein Metallpaar der Gruppe beim Zusammenschmelzen ein andersartiges Gitter bildet (die in den Systemen *Ag—Mn* und *Au—Mn* mikroskopisch beobachteten Verbindungen erscheinen sehr unsicher, die hexagonale ϵ -Phase bei *Fe—Mn* ist wahr-

Tabelle 5. Metalle I. Art.

$\alpha\text{-Fe}$									
m_r		V							
m_r				Cr					
Mischungsgruppe II.									
Mo									
m_r									
Mischungsgruppe III.									
Ag									
m_r	Au								
e_r	m_r	Cu							
$fl?$	$e?$	m_r	$\gamma\text{-Mn}$						
fl	m	m_r	m	Ni					
		e	e_r	m	$\beta\text{-Co}$				
fl	e	e, fl	m_r	m_r	m_r	$\gamma\text{-Fe}$			
e_r	m_r	m_r				m	Pt		
m_r	m_r	m_r			m	$m?$	Pd		
						m	$Ir?$		
						m	$Rh?$		
Mischungsgruppe I.									

scheinlich instabil (54)¹; wo keine lückenlose Mischkristallreihe besteht, da bildet sich ein zweiphasiges System mit den Gittern der reinen Metalle.

Die Reihenfolge der Elemente in Tab. 5. ist so gewählt, daß nebeneinanderstehende Elemente stets mischbar sind. Über die Ursachen der Mischbarkeit oder Nichtmischbarkeit der verschiedenen in Gruppe I enthaltenen Metalle ist noch gar nichts bekannt; im Unterschied zu den heteropolaren Kristallen scheinen die Atomradien dabei keine Rolle zu spielen.

Unter den raumzentrierten Metallen lassen sich nach Tabelle 5 zwei weitere Mischungsgruppen aufstellen. BERNAL faßt alle in Tabelle 5

¹ Die in letzter Zeit von WEVER und JELLINGHAUS in den Systemen $Fe\text{-}V$ und $Fe\text{-}Cr$ je bei 50 At% neugefundenen Phasen (Mitt. K. W. Inst. f. Eisenf. 12. 317, 1930 und 13, 143, 1931) sind dem Charakter ihres Zustandsdiagramms und ihrer Pulveraufnahme nach Überstrukturen des raumzentrierten Mischkristalls.

enthaltenen Metalle zu einer Klasse, den Metallen I. Art, zusammen, während er alle übrigen Metalle als Metalle II. Art bezeichnet. (Jedoch bilden nach Abschnitt I, C Legierungen zwischen Metallen der Gruppen I, II und III immer Verbindungen.)

Außer den in Tabelle 5 genannten und dem System *Bi—Sb* sind keine lückenlosen Mischkristallreihen mehr bekannt, so daß keine weiteren Mischungsgruppen mehr aufgestellt werden können. Folgende Metallpaare bilden nach Röntgenuntersuchungen nur zweiphasige Systeme mit den Ausgangsgittern ohne Verbindungen und zeigen dadurch eine gewisse Zusammengehörigkeit ihrer Komponenten an: *Mg—Cd*, *Cd—Hg*, *Zn—Al*, andererseits *Pb—Tl*, *Pb—Sn*, *Pb—Sb*, *Sn—Bi*.

Es wäre auch technisch sehr wichtig, diese Gesetzmäßigkeiten auf ternäre Systeme auszudehnen, insbesondere wenn man Mischungsgruppen auch für die im folgenden beschriebenen β - und γ -Phasen aufstellen könnte. Jedoch bedarf es dazu noch vielen experimentellen Materials.

C. Metallische Verbindungen.

Beim Zusammenschmelzen zweier Metalle, die verschiedenen Mischungsgruppen angehören, sowie bei allen im letzten Abschnitt nicht genannten binären Systemen, treten (soweit schon untersucht) bei irgendwelchen Konzentrationen neue, von den Gittern der Komponenten verschiedene Kristallgitter auf, die, soweit sie überhaupt noch metallischen Charakter haben, als metallische Verbindungen bezeichnet werden sollen. Im Unterschied von den schon beschriebenen Überstrukturen (106) sind sie nach den bisherigen, noch wenig systematischen Untersuchungen, wesentlich spröder als die reinen Metalle. Ihr spezifisches Volumen ist, abgesehen von den in Abschnitt I, A 5 erwähnten Ausnahmen, nicht wesentlich kleiner als das der reinen Metalle und Mischkristalle (40); eine Kontraktion infolge des Auftretens neuer, für die Verbindung charakteristischer Valenzen findet also meist nicht statt. Von den normalen chemischen Verbindungen unterscheiden sich die hier beschriebenen metallischen Verbindungen besonders auch durch die Fähigkeit, ihre Komponenten im Überschuß aufnehmen zu können, so daß meist keine genau definierte stöchiometrische Zusammensetzung vorliegt¹. Wo bekannt, ist daher im folgenden stets der „Homogenitätsbereich“ angegeben, d. h. die Grenzen der Zusammensetzung, zwischen welchen der Gittertypus der Verbindung thermodynamisch stabil ist. In der Einteilung der Verbindungen folgen wir EWALD und HERRMANN (8). Als Metalloide sind zunächst die Elemente bezeichnet, welche die früher gekennzeichneten homöopolaren Kristallstrukturen besitzen.

¹ Man kann fast immer die Verbindungen metallischen Charakters mit großem Homogenitätsbereich von solchen nichtmetallischen Charakters mit sehr kleinem Homogenitätsbereich scharf trennen.

Jedoch muß dem Antimon, in schwächerem Maß auch dem Zinn, Indium und Aluminium, in Verbindungen ein wechselnder Charakter zugeschrieben werden; sie treten daher sowohl in Tabelle 6 u. 7 als Metalle wie auch in Tabelle 10 als Metalloide auf.

I. Verbindungen von *Ag, Cu, Au* mit Metallen II. Art. Alle bisher untersuchten Legierungen von Kupfer, Silber und Gold mit den Metallen *Be, Li, Mg, Zn, Cd, Al, Sn* (außer *Cu—Mg*) haben nach metallographischen Untersuchungen, die röntgenographisch hauptsächlich durch WESTGREN und PHRAGMEN, sowie durch V. M. GOLDSCHMID aus-

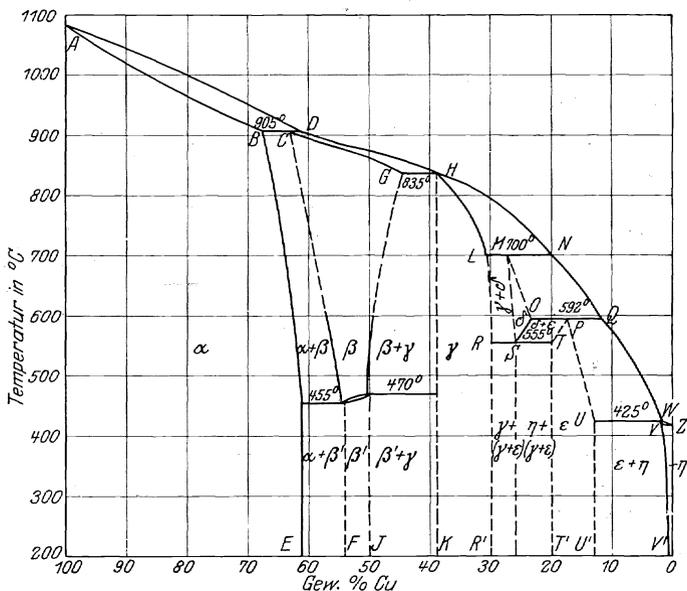


Abb. 15. Zustandsdiagramm Kupfer-Zink nach BAUER und HANSEN. (Aus SAUERWALD, Metallkunde, S. 414.)

gebaut wurden, ein Zustandsdiagramm, das dem von *Cu—Zn* (Abb. 15) nach BAUER u. HANSEN) in folgenden Punkten weitgehend ähnlich ist:

Auf der Seite von *Cu, Ag* und *Au* besteht ein größeres Mischkristallgebiet mit Substitutionsmischkristallen (α). Durch zweiphasige Gebiete davon getrennt, treten sodann neue Phasen auf, zunächst, wenn auch meist nur bei höherer Temperatur stabil, die sogenannte β -Phase mit raumzentriert kubischem Gitter, in welchem die beiden Komponenten regelmäßig geordnet sein können (wie z. B. bei *AgZn*, wo dann der sogenannte Cäsiumchloridtypus entsteht) oder unregelmäßig verteilt sind, und welches überschüssige Atome der beiden Komponenten durch Substitution aufnehmen kann. Wenig verschieden von β scheint eine weitere Phase β' zu sein, deren Röntgenuntersuchung noch aussteht. Bei noch höheren Gehalten an Metallen II. Art, die im allgemeinen technisch

nicht mehr verwandt werden, tritt eine Phase γ auf, deren Gitter dem oben besprochenen des α -Mangan ähnlich ist. Seine kubische Grundzelle enthält 52 Atome, deren Anordnung man sich in folgender Weise verdeutlichen kann: 27 einfache raumzentrierte Zellen der β -Phase bilden zusammen eine Würfelzelle mit der dreifachen Gitterkonstante und enthalten 54 Atome. Von diesen werden nun zwei entfernt, die übrigen rücken ein wenig von ihren Plätzen, bis die ganze Anordnung wieder eine gleichmäßige Massenverteilung unter Beibehaltung der kubischen Symmetrie besitzt, wobei natürlich keines der Atome auf Punkte zu liegen kommen kann, die durch Schnitte von Symmetrieelementen ausgezeichnet sind. Sehr häufig sind die chemisch verschiedenen Atome innerhalb dieses Gitters regelmäßig geordnet. Zur Beschreibung dieser Ordnung müssen z. B. beim $Cu_{31}Zn_8$ acht der oben genannten großen Zellen zusammengefaßt werden. Auch diese Phase besitzt ein größeres Homogenitätsgebiet. Bei weiterer Vermehrung der Konzentration an Metallen II. Art erscheint eine neue Phase (ε), die ein Gitter mit hexagonaler dichtester Kugelpackung besitzt, in dem die Atome wahrscheinlich häufig geordnet sind (97). Zwischen γ und ε treten häufig noch zwei Phasen auf, von welchen die erste γ' ein dem Gitter von γ ähnliches Gitter, die zweite δ häufig ein einfacheres Gitter zu besitzen scheint, welches z. B. beim System $Cu-Al$ tetragonal raumzentriert mit der ungefähren Zusammensetzung Cu_2Al ist. Die bei noch höheren Gehalten an Metallen II. Art auftretenden Verbindungen (die bei Cd und Zn fehlen), haben den Charakter von Verbindungen mit Nichtmetallen und sind, soweit bekannt, in Tabelle 10 enthalten; alle haben nur sehr kleine Homogenitätsgebiete. Die Metalle II. Art selbst haben für Ag , Au und Cu nur geringe Löslichkeit (Phase η).

In Tabelle 6 sind die bisher gefundenen β -, γ - und ε -Phasen aufgezählt; dabei ist, soweit bekannt, der Homogenitätsbereich, ausgedrückt in Atomprozenten der Metalle II. Art, und die mittlere stöchiometrische Zusammensetzung angegeben. Die letztere ist nur bei einer regelmäßigen Anordnung der Atome genau definiert; in den übrigen Fällen ist die innerhalb des Homogenitätsbereichs zu wählende Zusammensetzung der folgenden Regel angepaßt, die zuerst von W. HUMEROTHERRY aufgestellt wurde: Nimmt man an, daß alle beteiligten Atome möglichst viele ihrer Elektronen zu einer abgeschlossenen Schale (wie es nach spektroskopischer Erfahrung auch eine Zehnerschale ist) vereinigen, so bleiben bei Cu , Ag , Au je ein Elektron, bei Mg , Zn , Cd , Hg je zwei, bei Al je drei, bei Sn je vier, bei Sb je fünf Außenelektronen pro Atom als sogenannte Valenzelektronen (Metallelektronen) übrig. Unabhängig von der Wertigkeit der einzelnen Atome ist nun in den hier besprochenen Legierungen die Struktur einer Phase bestimmt durch das Verhältnis der Zahl aller anwesenden Valenzelektronen zur Gesamtzahl der Atome. Bei einem Verhältnis von 3 : 2 tritt die raumzentriert ku-

Tabelle 6.

β -Phasen kub. raumzentriert		γ -Phasen kub. Riesenzelle		ε -Phasen hexagonale Packung	
Zusammensetzung	Homogenitätsbereich in At %	Zusammensetzung	Homogenitätsbereich	Zusammensetzung	Homogenitätsbereich
<i>CuZn</i>	46—49	<i>Cu₅Zn₈</i>	61—67	<i>CuZn₃</i>	78—85
? <i>Cu₃Al</i>	(22—30)	<i>Cu₅Cd₈</i>	?	<i>Cu₂Sn</i>	25
<i>Cu₂Sn</i>	(13—17)	<i>Cu₉Al₄</i>	31—44?	<i>Cu₂Sb</i>	19—25
<i>CuBe</i>	47—49	<i>Cu₃₁Sn₈</i>	20,5	<i>CuBe₃</i>	?
<i>AgMg</i>	?	<i>Cu₅Hg₈?</i>	30—33!	<i>Cu₂Ge</i>	?
<i>AgZn</i>	49—54	<i>Ag₅Zn₈</i>	60—64	<i>AgZn₃</i>	70—86
<i>AgCd</i>	49—51	<i>Ag₅Cd₈</i>	60—65	<i>AgCd₃</i>	69—83
<i>AgLi</i>	48—52	<i>Ag₅Hg₈</i>	?	<i>Ag₅Al₃</i>	27—43
<i>AuZn</i>	38—55	<i>Au₅Zn₈</i>	65—69	<i>Ag₃In</i>	?
β' -Phasen		<i>Au₅Cd₈</i>	?	<i>Ag₃Sn</i>	?
(ähnlich wie β -Mn)				<i>Ag₃Sb</i>	10—16(—25)
<i>Ag₃Al</i>	25			<i>AuZn₃</i>	84—89
				<i>AuCd₃</i>	?
				<i>Au₅Al₃</i>	?
				<i>Au₃Hg</i>	25

Die Prozentgehalte sind stets für die Metalle II. Art angegeben. Die in Klammern stehenden Zahlen geben den bei höheren Temperaturen bestehenden Homogenitätsbereich einer bei Zimmertemperatur nicht stabilen Phase an. Bei *Cu-Al* tritt sicher keine hexagonale Phase auf. *Cu-Mg* bildet zwei kompliziertere Verbindungen *Cu₂Mg* und *CuMg₂* mit sehr kleinen Homogenitätsbereichen.

bische β -Phase, bei 21 : 13 die kubische γ -Phase und bei 7 : 4 die hexagonale ε -Phase auf. Wie man aus Tabelle 6 sieht, liegen außer bei *CuHg* die von der Regel geforderten Zusammensetzungen überall innerhalb der gemessenen Homogenitätsbereiche oder ihnen doch sehr nahe, so daß die Regel durch ein großes experimentelles Material bestätigt ist. Theoretisch kann sie noch nicht gedeutet werden.

2. Verbindungen der Eisen- und Platinmetalle mit Metallen II. Art.

Nach W. ECKMAN (75) bilden sich bei allen bisher untersuchten Legierungen der Platin- und Eisenmetalle mit Metallen II. Art, die in Tabelle 7

β -Phasen kub. raumzentriert	β' -Phasen ähnlich β -Mn	γ -Phasen kubische Riesenzelle
<i>CoAl</i>	<i>CoZn</i>	<i>Fe₂Zn₂₁</i>
<i>NiAl</i>		<i>Co₂Zn₂₁</i>
<i>MnAl</i>		<i>Ni₅Zn₂₁</i>
<i>FeAl</i>		<i>Rh₅Zn₂₁</i>
(<i>Cu, Mn</i>) <i>Al</i>		<i>Pd₅Zn₂₁</i>
<i>PdCu</i>		<i>Pt₅Zn₂₁</i> <i>Ni₅Zn₂₁</i>

aufgezählt sind, ebenfalls die im vorhergehenden beschriebenen β - und γ -Phasen aus. Auch die Regel über das Verhältnis von Elektronen- zu Atomzahl behält ihre Gültigkeit, wenn man dabei den Eisen- und Platinmetallen die Elektronenzahl Null zuteilt. Die übrigen Phasen dieser Legierungen sind noch wenig erforscht.

Zu den hier besprochenen Fällen bilden die in die Mischungsgruppe I fallenden Legierungen von *Ag, Cu* und *Au* mit den Eisen- und Platinmetallen einen gewissen Übergang, der besonders auch durch die magne-

tischen Untersuchungen von VOGT (67) beleuchtet wird. Danach ist zwar in der Mischkristallreihe $Ag-Au$ überall ein freies Elektron pro Atom anzunehmen, aber bei $Au-Pd$ scheint bei kleinen Pd -Gehalten das Pd -Atom als neutrales Atom, also ohne Abgabe eines freien Elektrons ins Ag -Gitter einzutreten; erst bei höheren Prozentsätzen an Pd gibt auch dieses ein freies Elektron pro Atom ab. Ähnlich ist es bei $Cu-Pd$; die Überstruktur $PdCu$ kann danach als eine Verbindung aufgefaßt werden, in der das Verhältnis von Elektronen- zu Atomzahl 1 : 2 ist.

3. Verbindungen zwischen anderen Metallen. Von den zahlreichen, hier möglichen Systemen sind nur wenige untersucht worden.

Ein Teil der Legierungen zwischen verschiedenen der Mischungsgruppen I, II und III, wie $Ni-Cr$, $Co-Cr$ und $Ni-W$, bildet weitgehende Mischkristalle auf beiden Seiten. In den beiden letzteren Fällen scheinen dazwischen komplizierte Verbindungen aufzutreten, deren Struktur nicht vollständig erforscht ist. $Fe-W$ und $Fe-Mo$ besitzen nur kleine gegenseitige Mischbarkeit und bilden ebenfalls komplizierte, noch nicht vollständig aufgeklärte Verbindungen.

Von den Verbindungen zwischen Metallen II. Art sind nur die Strukturen Mg_2Sn und Mg_2Pb sowie $MgZn_2$ bekannt. Die beiden ersteren besitzen zusammen mit Mg_2Si den kubischen Flußspattypus, die letztere ein eigenes hexagonales Gitter mit dem Achsenverhältnis der dichtesten Kugelpackung, in dem aber die Atome nicht einfache Lagen einnehmen. Alle drei Gitter sind für metallische Strukturen sonst nicht bekannt.

4. Verbindungen zwischen Metallen und Nichtmetallen. In systematischen Untersuchungen hat G. HÄGG (76) gezeigt, daß die Verbindungen von H , B , C und N mit Metallen, in welchen eine Zehnerschale im Aufbau begriffen ist (den sogenannten Übergangsmetallen mit den Atomnummern 21—28, 39—46, 57—78, 89—92), noch einen wesentlich metallischen Charakter tragen, der hauptsächlich in ihrer metallischen Leitfähigkeit, teilweise sogar Supraleitfähigkeit (101), zum Ausdruck kommt.

Besonders einfach sind die in Tabelle 9 aufgezählten Strukturen dieser Verbindungen, wenn das Verhältnis der Atomradien von Metalloid (X) und Metall (M) genügend klein ist. Da-

bei sind den Metalloidatomen die Atomradien der Tabelle 8 zuzuschreiben, die allerdings genau nur bei 50 At% gelten, bei kleinerer Konzentration der Metalloide aber etwas kleiner werden.

Tabelle 8.

B	0,97 Å	N	0,71
C	0,77	H	0,46

Ist nämlich das Verhältnis Metalloidradius zu Metallradius kleiner als 0,59, so ist die Koordinationszahl der Metallatome unter sich 12 oder 8, also wie in den reinen Metallen und die Metallatome besetzen ein Gitter des Typus kub. 12, hex. 12, kub. 8 oder schließlich ein bei reinen Metallen nicht auftretendes Gitter hex. 8, das ist ein einfaches hexagonales Gitter mit dem Achsenverhältnis $c/a = 1$. In bestimmte Lücken

Tabelle 9.

System	Atomradien- verhältnis	Phasen der Zusammensetzung								
		M_4X		M_2X		MX				
		Gittertyp	etw. Verzerrung	Gittertyp	etw. Verzerrung	Gittertyp	etw. Verzerrung			
<i>Zr-H</i>	0,29	kub. 12; 4		hex. 12; 4		kub. 12; 4		kub. 12 P.		tetr. < 1
<i>Ta-H</i>	0,32	—		" 12; 4		" 8; 4		" ?		" ?
<i>Ti-H</i>	0,32	—		" 12; 4		" 12; 4		" ?		kub. 12; 4
<i>Pd-H</i>	0,34	—		kub. 12; 4		" ?		" ?		" ?
<i>La</i>	0,42 bis	?		?		?		?		kub. 12 P.
<i>Ce</i>	0,43	?		?		?		?		tetr. > 1
<i>Pr</i>		?		?		?		?		" 12 P.
<i>Nd</i>		?		?		?		?		" ?
<i>Th-N</i>	0,43	?		?		kub. 12; 6		?		tetr. < 1
<i>Zr-N</i>	0,43	?		?		" 12; 6		?		" ?
<i>Sc-N</i>	0,47	?		?		" ?		?		" ?
<i>U-N</i>	0,48	?		?		kub. 12; 6		?		kub. 12 P.
<i>Zr-C</i>	0,48	?		?		" 12; 6		?		" ?
<i>Nb-N</i>	0,39	?		?		" 12; 6		?		" ?
<i>Ti-N</i>	0,49	?		?		" ?		?		" ?
<i>W-N</i>	0,51	—		kub. 12; 6		" ?		?		" ?
<i>Mo-N</i>	0,52	—		" 12; 6	tetr. < 1	hex. 8; 6		?		" ?
<i>V-N</i>	0,53	?		?		kub. 12; 6		?		" ?
<i>Mn-N</i>	0,53	?		?		" 12; 6		?		" ?
<i>Nb-C</i>	0,53	?		?		" 12; 6		?		" ?
<i>Ti-C</i>	0,53	?		?		" 12; 6		?		" ?
<i>Ta-C</i>	0,53	?		hex. 12; 6		" 12; 6		?		" ?
<i>Mn-C</i>	0,55	kub. 12; 6	tetr. < 1	" 12; 6	$\frac{c}{a} < 1,63$	" 12; 6	tetr.	?		" ?
<i>W-C</i>	0,55	—		" 12; 6	" < 1,63	hex. 8; 6	$\frac{c}{a} < 1$?		" ?
<i>Cr-N</i>	0,56	—		" 12; 6	" < 1,63	kub. 12; 6		?		" ?
<i>Mo-C</i>	0,56	—		" 12; 6	" < 1,63	" ?		?		" ?
<i>Fe-N</i>	0,56	kub. 12; 6		" 12; 6	rhomb.	" ?		?		" ?
<i>V-C</i>	0,58	—		" 12; 6		kub. 12; 6		?		" ?

Ein Strich bedeutet, daß keine Phase dieser Zusammensetzung existiert. P: paarweiser Einbau der Metalloidatome. Systeme mit größerem Atomradienverhältnis sind im Text besprochen.

dieser Gitter werden nun die Metalloidatome eingelagert, meist einfach, teilweise aber auch paarweise. Diese Einlagerung kann durch eine zweite, in Tabelle 9 aufgeführte Koordinationszahl gekennzeichnet werden, welche angibt, wieviel nächstbenachbarte Metallatome ein Metalloidatom hat. Charakteristisch für diese Phasen ist, daß nicht alle möglichen Gitterlücken von Metalloidatomen besetzt zu sein brauchen; stets aber besetzen alle Metalloidatome Gitterlücken derselben Koordinationszahl. Durch die Einlagerung entsteht, wie schon (S. 331) erwähnt, häufig eine geringe Verzerrung der hohen Symmetrie der ursprünglichen Metallgitter. Die Verzerrung beträgt bei einfacher Einlagerung nie mehr als 3,9%, bei paarweiser dagegen bis zu 20% (im letzteren Fall wird ein kubisches Gitter tetragonal mit $c/a > 1$, wenn dieses Paar parallel zur tetragonalen Achse liegt, und < 1 , wenn es senkrecht zu ihr liegt).

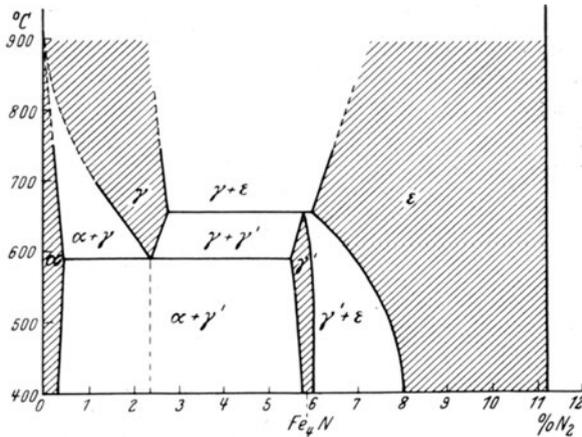


Abb. 16. Zustandsdiagramm Eisen-Stickstoff nach EISENHUT und KAUPP (83).

Wie sich zeigte, sind die Metalloidatome nach einem Prinzip eingelagert, das nach V. M. GOLDSCHMID (100) auch bei polaren Salzen gültig ist: Sie lagern sich mit einer solchen Koordinationszahl ein, daß Kontakt zwischen ihnen und den umgebenden Metallatomen besteht. Eine geometrische Überlegung zeigt, daß z. B. bei einer Metalloidkoordinationszahl von 6 ein Atomradienverhältnis von mindestens 0,41 notwendig ist, damit dies erreicht ist. Wäre das Metalloidatom kleiner, so würde es zwischen den dichtgepackten Metallatomen noch Spiel haben. Da das nicht erlaubt zu sein scheint, stellt sich, wie aus Tabelle 9 ersichtlich ist, bei kleinerem Atomradienverhältnis als 0,41 stets die Koordinationszahl 4 ein. Wodurch der Typus des Metallgitters bestimmt wird, ist noch nicht bekannt.

Nach G. HÄGG treten in allen hierhergehörigen Systemen nur die vier in Tabelle 9 aufgeführten Zusammensetzungen auf; dabei haben M_4X und M_2X breite, dagegen MX und MX_2 stets schmale Homo-

genitätsgebiete. Doch kennt man auch einige andere Zusammensetzungen: So hat in dem in Abb. 16 abgebildeten, röntgenographisch von EISENHUT und KAUPP aufgestellten *Fe-N*-Diagramm zwar die Phase γ' die genaue Zusammensetzung Fe_4N , wie es Tabelle 9 entspricht (α und γ sind die entsprechenden Eisenmodifikationen), aber die Phase ε hat im Mittel die Zusammensetzung Fe_3N . HÄGG hat oberhalb 11% *N* noch eine weitere Phase ζ der Zusammensetzung Fe_2N gefunden, deren Gitter sich nur sehr wenig von dem von ε unterscheidet; er faßte deshalb nach Tabelle 9 ζ mit ε zu einem Homogenitätsgebiet der mittleren Zusammensetzung Fe_2N zusammen. Auch die bei *Mn-N* auftretende Phase hat kleineren Stickstoffgehalt, als nach der Tabelle 9 notwendig wäre. So kann man die Bevorzugung der in Tabelle 9 angeführten Zusammensetzungen vorläufig nur als summarische Regel auffassen.

Ist bei der besprochenen Legierungsgruppe das Atomradienverhältnis größer als 0,59, so können nur noch kleine Metalloidkonzentrationen in Gitterlücken eingebaut werden, wobei sich manchmal wie oben neue Gitter bilden; so existiert im ternären System *Fe—Mn—C* eine hexagonale Kugelpackung bis zu höchstens 8 At% *C*. Höhere Metalloidgehalte werden nicht mehr eingelagert, sondern substituiert, wobei wesentlich kompliziertere Strukturen entstehen. Genau bekannt sind davon nur die Zementitstruktur Fe_3C , sowie FeB , Fe_2B und Ni_2B , jeweils mit dem zugehörigen Zustandsdiagramm.

Werden Metalloide mit größerem Atomradius als dem der oben aufgezählten, mit Übergangsmetallen legiert, so entsteht nach Tabelle 10 bei 50 At% fast ausschließlich die sogenannte Nickelarsenstruktur, welche ein stark zusammengedrückter Typus hex. 8,6 mit vollständiger Besetzung aller Metalloidplätze ist. Die nach Tabelle 10 auftretenden starken Schwankungen des Achsenverhältnisses sind ein Anzeichen für die wechselnden homöopolaren Kräfte, die von den annähernd dicht gepackten Metalloidatomen ausgehen (99). Komplizierter gebaut mit teilweiser Molekülbildung ist $FeSi$. Bei höheren Metalloidgehalten tritt häufig der kubische Pyrittypus, seltener, vielleicht gar nicht im Gleichgewicht, der Markasittypus auf, in welchen je zwei Metalloidatome zu Molekülen vereinigt sind, ebenso der Cadmiumjodidtypus, der ausgeprägte Schichten bildet.

In Legierungen der Nichtübergangsmetalle mit Metalloiden aller Art treten einige einfache Strukturen und Zustandsdiagramme mit großen Homogenitätsgebieten auf, in welchen, wie oben bemerkt, die Metalloide noch Metallcharakter haben. Außer den in Tabelle 6 schon genannten gehören hierher eine hexagonale Packung der Zusammensetzung Pb_2Bi und die raumzentrierte kubische Struktur von Tl_7Sb_2 . Die übrigen Verbindungen haben kaum mehr metallischen Charakter. Die davon bekannten Strukturen bei 50 At% sind in Tabelle 10 aufgeführt.

Tabelle 10.

Nickelarsenidtypus hex. 2 (8); 6,6

<i>AuSn</i>	1,28	<i>CoS</i>	1,52	<i>FeS</i>	1,69	<i>NiS</i>	1,55
<i>CuSn</i>	1,21	<i>CoSb</i>	1,34	<i>FeSb</i>	1,25	<i>NiSb</i>	1,31
<i>PdSb</i>	1,37	<i>CoSe</i>	1,47	<i>FeSe</i>	1,63	<i>NiSe</i>	1,46
<i>PdTe</i>	1,37	<i>CoTe</i>	1,38	<i>FeTe</i>	1,26	<i>NiTe</i>	1,36
<i>PtSn</i>	1,32	<i>MnAs</i>	1,53	<i>FeAs</i> (rhomb.def.)		<i>NiBi</i>	1,32
<i>PtTe</i>	1,32	<i>MnSb</i>	1,40			<i>NiAs</i>	1,39
<i>PtSb</i>	1,32					<i>NiSn</i>	1,29

Zinkblendetypus kub. 12; 4,4

<i>ALAs</i>	<i>CdS</i>	<i>InSb</i>	<i>ZnS</i>
<i>ALP</i>	<i>CdSe</i>	<i>HgS</i>	<i>ZnSe</i>
<i>ALSb</i>	<i>CdTe</i>	<i>HgSe</i>	<i>ZnTe</i>
<i>BeS</i>	<i>GaAs</i>	<i>HgTe</i>	
<i>BeSe</i>	<i>GaP</i>	<i>SnSb</i>	
<i>BeTe</i>	<i>GaSb</i>	<i>CSi</i>	

Steinsalztypus kub. 12; 6,6

<i>BaS</i>	<i>CaS</i>	<i>MgS</i>	<i>MnS</i>	<i>PbS</i>	<i>SrS</i>	<i>SnTe</i>
<i>BaSe</i>	<i>CaSe</i>	<i>MgSe</i>	<i>MnSe</i>	<i>PbSe</i>	<i>SrSe</i>	<i>SnSb</i>
<i>BaTe</i>	<i>CaTe</i>			<i>PbTe</i>	<i>SrTe</i>	

Wurtzittypus hex. 12; 4,4

<i>ZnS</i>	<i>CdS</i>	<i>CdSe</i>	<i>MgTe</i>
------------	------------	-------------	-------------

Die Halogenide und Oxyde aller Metalle sind vollständig unmetallisch; bekanntlich sind sie im allgemeinen heteropolar gebunden.

Einen einzigartigen Bindungstypus bildet die Lösung von Wasserstoff in Palladium bei niederer Temperatur. Hier scheint sich das *H*-Atom so eng an einzelne *Pd*-Atome anzulagern, daß ein Gebilde entsteht, das sich im Gitter wie ein Silberatom verhält, dessen Elektronenzahl und Kernladung es ja insgesamt besitzt. Wie die Untersuchungen von KRÜGER u. SACKLOWSKI über wasserstoffbeladene *Ag—Pd*-Mischkristalle gezeigt haben, kann dieses Pseudoatom z. B. gegen ein Silberatom im Gitter ausgetauscht werden, ohne daß sich die Gitterkonstante ändert.

II. Zustände, die nicht im thermodynamischen Gleichgewicht sind.

Bei den im folgenden besprochenen Untersuchungen kommt es nicht allein auf die Gitterstruktur, sondern besonders auch auf das Gefüge des Metalles an. Unter Gefüge versteht man den Inbegriff von Orientierung, Korngröße und Gitterverzerrungen der einzelnen Kristallite eines Werkstücks. Die Orientierung der kristallographischen Achsen eines Kristallgitters kann mittels LAUE- und Drehkristallaufnahmen festgestellt werden (5). Die Statistik der Orientierung sehr vieler Einzelkörner nennt man auch die Textur eines Werkstücks; ist darin nur eine Richtung ausgezeichnet, so spricht man von einer vollständigen Fasertextur. Sie kann schon durch geeignet eingestellte DEBYE-SCHERRER-Auf-

nahmen bestimmt werden. Die Korngröße wird meist mikroskopisch gemessen. Die Gitterverzerrungen können, wenn sie sich über Bezirke erstrecken, die größer als $0,5 \mu$ sind, am Asterismus von LAUE-Aufnahmen erkannt werden (126); wenn sie innerhalb dieses Gebietes stark inhomogen sind, ergeben sie eine Verbreiterung der DEBYE-Linien (127). Wenn sie nur in kleinen Gitterbezirken bestehen, während das übrige Gitter unversehrt ist, machen sie sich nur durch eine Abnahme der Linienintensität und Zunahme des Schleiers bemerkbar (142, 143).

Die Technik verwendet die Metalle ausschließlich in Zuständen, die mehr oder weniger thermodynamisch instabil sind. Diese Zustände haben stets größere Festigkeit als die Gleichgewichtszustände; durch eine größere oder kleinere Annäherung an das Gleichgewicht können so die Festigkeitseigenschaften eines Werkstücks fein variiert werden. Dies ist der Sinn der meisten technischen Verformungs-, Abschreck- und Ausglühprozesse.

A. Zwischenzustände von metallischen Umwandlungen.

1. Der Martensit. Das oberhalb 906°C beständige kubisch flächenzentrierte γ -Eisen kann im thermodynamischen Gleichgewicht bis zu 1,7%

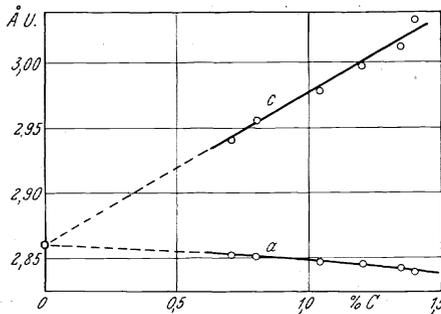


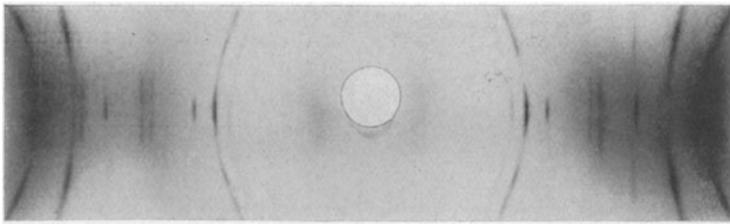
Abb. 17. Gitterkonstanten des tetragonalen Martensits nach ÖHMANN.

Kohlenstoff lösen (Austenit), während das raumzentrierte α -Eisen nur höchstens 0,04% C aufnehmen kann (Ferrit). Die Umwandlung des γ -Eisens in das α -Eisen geht beim ganz reinen Metall so schnell vor sich, daß sie nicht abschreckbar ist (104). Schreckt man aber kohlenstoffhaltiges Eisen in Wasser ab, so erhält man einen neuen Zustand, den Martensit, der sich durch sein mikroskopisches Gefüge und durch seine

große Härte von den Gleichgewichtszuständen unterscheidet und beim Anlassen langsam in Ferrit plus Eutektikum aus Ferrit und Fe_3C (Perlit) übergeht. Im Martensit besetzen die Eisenatome ein raumzentriertes, also dem α -Eisen ähnliches Gitter, das allen Kohlenstoff noch gelöst enthält. Dadurch ist die kubische Zelle des α -Eisens zu tetragonaler Form verzerrt worden, das tetragonale Achsenverhältnis c/a steigt mit wachsendem Kohlenstoffgehalt linear bis auf den Wert 1,068 bei 1,4% C an. Genaue Messungen der Gitterkonstanten a und c sind nach ÖHMANN (102) in Abb. 17 wiedergegeben. Aus diesen Werten und gleichzeitigen Dichtemessungen wurde von ihm geschlossen, daß im Martensit im Gegensatz zum γ -Eisen die Kohlenstoffatome nicht in Gitterlücken sich

befinden, sondern je paarweise an die Stelle eines Eisenatoms substituiert sind (ähnlich wie im Carbid $T\text{hC}_2$, Tabelle 9). Beim Abschrecken von stickstoffhaltigem γ -Eisen wurde eine dem Martensit ganz ähnliche, ebenfalls tetragonale Phase gefunden (83).

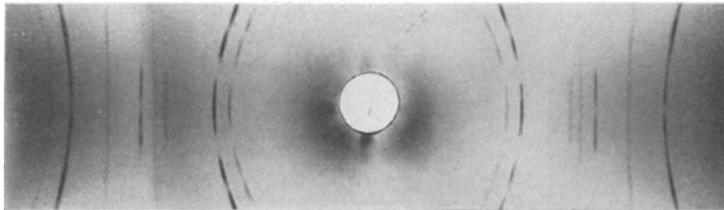
Bei einer Untersuchung von angelassenen Austeniteinkristallen mittels Drehkristallaufnahmen konnten KURDJUMOW u. SACHS (103) zeigen, auf welchem Weg das flächenzentrierte γ -Gitter in das tetragonal raumzentrierte Martensitgitter und schließlich in das kubisch raumzentrierte Ferritgitter übergeht. Diese Aufnahmen (Abb. 18) ergaben nämlich, daß die neuentstandenen Martensit- und Ferritkristalle ganz bestimmte Orientierungen in bezug auf die kristallographischen Achsen des ursprünglichen Austeniteinkristalls besaßen; und zwar spaltet sich



Linie 200 und 002 von Martensit

Linie 200 und 220 von Austenit.

Abb. 18a. Drehaufnahme eines abgeschreckten Austeniteinkristalls nach KURDJUMOW und SACHS.



Linien des Zementit

Linie 111 und 200 von Ferrit

Abb. 18b. Derselbe 30 min bei 650° angelassen.

der zunächst einheitliche Austenitkristall in eine große Zahl sehr kleiner Martensitkörner auf, deren jedes nach einer der in Abb. 19 in stereographischer Projektion dargestellten Richtungen orientiert ist. Die Orientierungsmöglichkeiten der daraus weiter entstandenen Ferritkörner geben dasselbe Bild. Nach diesen Abbildungen liegen alle Martensit- und Ferritkriställchen mit einer (011)-Fläche einer (111)-Fläche des Austenits und mit einer [111]-Richtung einer [101]-Richtung des Austenits parallel. Diese Bestimmung ist vieldeutig; da es 24 kristallographisch gleichwertige Stellungen gibt, die ihr genügen, spaltet, wie oben beschrieben, der einheitliche Austenitkristall in eine 24-fache Lage auf.

Die beschriebene Orientierung kann dadurch zustande kommen,

daß alle Atome des Austenitgitters sich längs der kristallographischen Richtung $[211]$ (Gleitrichtung) fortbewegen und zwar jeweils soweit, daß die die Gleitrichtung enthaltenden Netzebenen (111) wie Kartenblätter aufeinander zu gleiten scheinen. Der Betrag der „Gleitung“ einer Netzebene auf der darunterliegenden ist bei allen Netzebenen

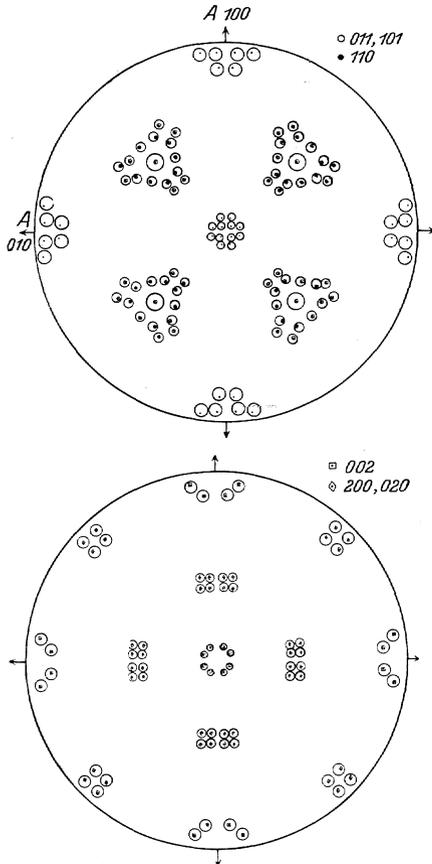


Abb. 19. Stereographische Projektion der Flächennormalen des Martensits in Beziehung zu den Achsen des ursprünglichen Austenitkristalls. ($A110$ und 010 bedeuten zwei Würfelkantenrichtungen des letzteren). (103)

gleich und durch die Symmetrie des neuentstehenden Gitters genau bestimmt. Durch diese erste Gleitung würde aus dem flächenzentrierten ein zunächst verzerrtes raumzentriertes Gitter entstehen. Durch eine gleichzeitige zweite Gleitung, welche in einer (211) -Fläche des raumzentrierten Gitters nach einer $[111]$ -Richtung vor sich geht, kann man diese Verzerrung beseitigen (Gleitungen können geometrisch addiert werden). Bleiben beide Gleitungen an einem bestimmten Punkt unterwegs stehen, so erhält man das tetragonale Gitter; führt man sie noch etwas weiter, so entsteht die kubische Ferritzelle.

Das Martensitgitter stellt somit dem Typus wie der Orientierung nach ein Zwischenstadium bei diesen Gleitvorgängen dar. Die Auffindung dieses Zwischenstadiums kann als Beweis dafür angesehen werden, daß die Atome bei der Eisenumwandlung tatsächlich die oben beschriebenen Gleitungen ausführen, die ja in ähnlicher Weise auch bei der Verformung auftreten.

Über die Bewegung der Kohlenstoffatome bei der Umwandlung und über die Ursache der Härtesteigerung beim Martensit ist noch nichts bekannt.

2. Zwischenzustände bei Umwandlungen der Atomverteilung in Mischkristallen. Kühlt man den im System $Au-Cu$ in der Nähe von 50 At% Au oberhalb $425^\circ C$ stabilen Mischkristall mit regelloser Verteilung (s. I, B 2) innerhalb einiger Minuten über den Widerstandssprung

hinweg auf Zimmertemperatur ab, so stellt sich nach DEHLINGER u. GRAF (106) folgender, besonders leicht an Einkristallen röntgenographisch beobachtbarer Zwischenzustand ein (Abb. 20): Die Grundzelle hat im ganzen Gitter die tetragonale Form des endgültigen Gleichgewichtszustandes. Dagegen sind nur in einem Teil der Gitterzellen die Kupfer- und Goldatome geordnet, im übrigen Teil des kohärenten Gitters — der um so größer ist, je größer die Abkühlungsgeschwindigkeit war — sind die Atome noch, wie im Einkristall, vollkommen ungeordnet. Diese inhomogene Unregelmäßigkeit ist scharf zu unterscheiden von der

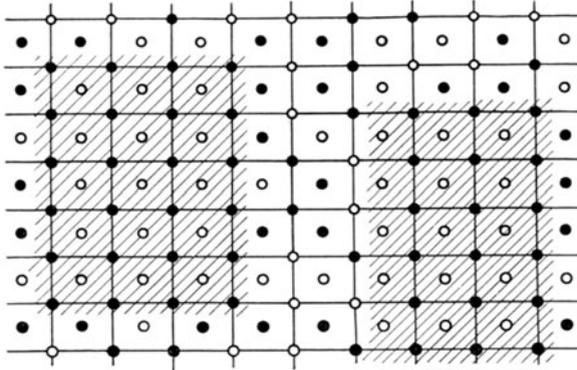


Abb. 20. Zwischenzustand bei der Umwandlung des Mischkristalls Gold-Kupfer in die tetragonale regelmäßige Atomverteilung.

homogenen, im Gleichgewichte befindlichen Unregelmäßigkeit der S. 340, die zwar geschwächte, aber stets scharfe Überstrukturpunkte ergibt. Die Inhomogenität der Atomverteilung ist mit großer Sicherheit aus den Drehkristallaufnahmen des Zwischenzustandes zu erschließen, auf welchen die Punkte des flächenzentriert tetragonalen Gitters mit voller Schärfe, die Überstrukturpunkte aber stark verbreitert und etwas geschwächt erscheinen (105). Sie wird bestätigt durch die Tatsache, daß der elektrische Widerstand in dem Maße größer ist als der des Endzustandes, als die Überstrukturlinien schwächer sind als die des Endzustandes. Erst nach weiterem Glühen erscheinen die Überstrukturlinien in voller Schärfe und ungeschwächt; entsprechend den auf S. 343 erwähnten Geschwindigkeitsregeln sind dazu bei 300° einige Tage, bei 400° ungefähr 1 Stunde erforderlich. Die Gitterkonstante und das tetragonale Achsenverhältnis ändern sich dabei innerhalb der Fehlergrenzen nicht mehr.

Wenn man den regellosen Mischkristall in Wasser abschreckt, so tritt die Umwandlung nicht ein. Beim Erhitzen einer vollständig ausgeglichenen regelmäßigen Anordnung stellt sich kein Zwischenzustand ein, sondern es erscheint nach Abb. 6 sprunghaft die regellose Verteilung.

Auch hier ist, wie beim Martensit, das neue Gitter in bezug auf die Achsen des alten Gitters orientiert und ebenso wie dort spaltet das letztere sich in Einzelkristallite auf. Es sind hier die tetragonalen Achsen des neuen Gitters parallel zu den kubischen des alten; da aber die im neuen Gitter ausgezeichnete tetragonale Drehachse mit jeder der drei kubischen Achsen des alten Gitters zusammenfallen kann, erhält man eine Aufspaltung in drei aufeinander senkrecht stehende gleichberechtigte Orientierungen. Man kann diese Orientierung als Beweis dafür ansehen, daß das tetragonale Gitter durch direkte Verkürzung einer der drei kubischen Würfelkanten des Mischkristalls entstanden ist. Beim raschen Abkühlen ganz unversehrter Einkristalle kann man sogar die auf diesem Weg zu durchlaufenden Übergangsformen der Grundzelle auf dem Röntgenbild erhalten.

Auch bei der Abkühlung eines ungefähr 25 At% *Au* enthaltenden Mischkristalls stellt sich ein ganz ähnlicher Zwischenzustand ein. Da bei dieser Zusammensetzung eine kubische regelmäßige Atomverteilung möglich ist, ändert sich die Gittersymmetrie nicht, dagegen zieht sich auch hier das Gitter allseitig ein wenig zusammen. Auch hier ist das neue Gitter nach dem des Mischkristalls orientiert. Die alten und die neuen kubischen Achsen sind dabei parallel; eine Aufspaltung in verschiedene Lagen braucht hier natürlich nicht stattzufinden.

Ganz auffallend ist der Unterschied zwischen der Festigkeit des Zwischenzustandes von *AuCu* und von *AuCu₃*: Wie auch für vielkristallines Material bekannt ist, kann bei der 50% *Au* enthaltenden Legierung ein bedeutender Vergütungseffekt erzielt werden durch folgende Wärmebehandlung: Der Mischkristall wird von einer Temperatur über 500° abgeschreckt und darauf kurze Zeit bei ungefähr 300° angelassen. Dann ist er sehr hart. Nach stundenlangem Glühen bei dieser Temperatur aber ist er wieder weich. Wie man aus einem Vergleich mit dem oben gesagten sieht, und wie auch die direkte Röntgenuntersuchung bestätigt hat (106), ist der so hergestellte harte, sogenannte vergütete Zustand nichts anderes als der Zwischenzustand, der erst bei langem Glühen unterhalb 425° in den wieder ganz weichen, vollständig geordneten Zustand übergeht. Demgegenüber ist der Zwischenzustand von *AuCu₃* nicht wesentlich härter als der Mischkristall, die betreffende Umwandlung ist nicht vergütbar.

Die naheliegende Annahme, die Härte des Zwischenzustandes von *AuCu* sei dadurch verursacht, daß durch eine sehr weitgehende Aufspaltung in die drei möglichen Lagen sehr kleine Körner entstanden seien, kann mit Hilfe des oben S. 341 erwähnten Verformungsversuches direkt widerlegt werden: Wären die durch die erwähnte Aufspaltung entstandenen Körner sehr klein, so müßte wie bei der Aufteilung der Körner durch eine Verformung das Achsenverhältnis auf 0,98 zurückgehen. Die bei der Aufspaltung entstandenen Körner müssen also beträchtlich

größer sein als die bei einer Verformung entstehenden Gleitlamellen, können also nicht die Ursache für die beobachtete Festigkeitssteigerung bilden, die weit größer ist als bei einer Verformung.

So muß also die Erhöhung des Verformungswiderstands im Zwischenzustand von $AuCu$ auf die innerhalb des kohärenten Gitters infolge der spezifischen Atomverteilung der Abb. 20 wirkenden Spannungen zurückgeführt werden. Es müssen ja sowohl bei $AuCu$ wie bei $AuCu_3$ zwischen geordneten und ungeordneten Teilen des Gitters starke Spannungen herrschen, die unter anderem den ungeordneten Gitterteilen die Gitterkonstante der geordneten aufzwingen. Im Zwischenzustand von $AuCu_3$ scheinen diese Spannungen deshalb keine Festigkeitssteigerung hervorzurufen, weil sie hier augenscheinlich kugelsymmetrisch sind, d. h. eine größere kubische Grundzelle in eine kleinere überzuführen suchen. Da äußerlich angelegte Druckspannungen nach SCHMID u. POLANYI (108) keinen Einfluß auf den Verformungswiderstand haben, liegt ja die Annahme nahe, daß auch innere kugelsymmetrische Spannungen ohne Einfluß sind. Dagegen suchen die Spannungen im Zwischenzustand von $AuCu$ eine tetragonale Zelle in eine kubische zu verwandeln; hierbei treten Schubspannungen auf und so wird man dazu geführt, den innerhalb einer Gitters wirkenden inhomogenen Schubspannungen eine verfestigende Wirkung zuzuschreiben. Wie früher erwähnt, bewährt sich diese Hypothese auch bei normalen regellosen Mischkristallen; ebenso kann sie die Verfestigung bei Verformungen erklären (Abschnitt II, D). Da eine moderne Theorie der Gleitung noch nicht vorliegt, kann sie noch nicht in einen weiteren theoretischen Zusammenhang gebracht werden. Nach den bisher ausgeführten, wesentlich klassisch-mechanischen Anschauungen über die Gleitung (31) würden inhomogene Schubspannungen im Gitter noch keinen wesentlichen Einfluß auf die Gleitfestigkeit haben; alle diese Anschauungen können aber die hier experimentell gefundenen Verhältnisse nur sehr schwer erklären.

3. Allgemeines zur Kinetik der Umwandlungen. Die beim Martensit und beim System Gold-Kupfer angestellten genauen Röntgenuntersuchungen lassen den grundlegenden Mechanismus derartiger Umwandlungen und Ausscheidungsvorgänge in festen Metallen erkennen. In beiden Fällen setzt sich die Umwandlung aus zwei, mit ganz verschiedener Geschwindigkeit verlaufenden Vorgängen zusammen: Zuerst erfolgt die Umbildung der Gitterform, welche — wie aus der bei geeigneten Röntgenuntersuchungen stets gefundenen Orientierung des neuen Gitters in bezug auf das alte geschlossen werden kann — in einer möglichst kurzen Verrückung oder Gleitung aller Atome besteht. Diese Bewegungen scheinen, wenn sie einmal möglich sind, mit einer — jedenfalls praktisch — unendlich großen Geschwindigkeit zu verlaufen; ein Temperatureinfluß ist dabei nicht zu erwarten. Ein Beispiel für einen reinen Vorgang dieser Art ist die γ - β -Umwandlung beim vollkommenen

reinen Eisen, deren Geschwindigkeit von F. WEVER (104) untersucht wurde. Nach den Anschauungen von U. DEHLINGER werden diese Vorgänge ausgelöst durch eine — wohl quantenmäßige — Umwandlung des Metallelektronensystems. Der zweite, mehr oder weniger vom ersten unabhängige Vorgang ist ein Platzaustausch einzelner Atome im neuen oder im alten Gitter, bei dem jedes Atom unter Aufwendung eigener kinetischer Energie eine Potentialschwelle überspringen muß. Er hat große Ähnlichkeit mit der normalen Diffusion fremder Atome in ein Kristallgitter, seine Geschwindigkeit ist so klein, daß er erst nach Stunden oder Tagen beendet ist und stark von der Temperatur abhängig. Ein solcher Vorgang ist z. B. der bei der γ - α -Umwandlung von kohlenstoffhaltigem Eisen notwendige Austritt der C-Atome aus dem γ -Gitter. Wie oben gezeigt wurde, erfolgt er erst in einem späten Stadium der Umwandlung, nämlich erst nachdem das Martensitgitter sich gebildet hatte. Daher geht die mit diesem Austritt verbundene Umwandlung des Martensits in α -Eisen so viel langsamer vor sich als die Bildung des Martensits selbst.

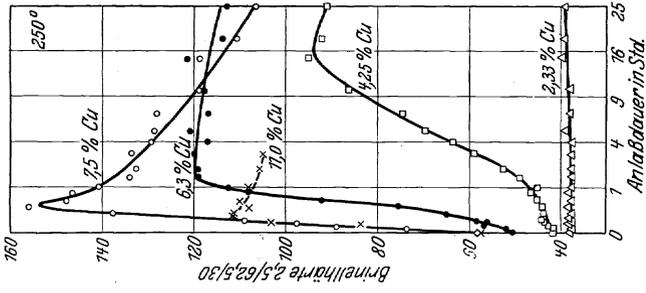
Bei den Umwandlungen der Mischkristalle im System $Au-Cu$ scheint die Möglichkeit einer Umbildung der Gitterform daran geknüpft zu sein, daß wenigstens einige Gold-Kupferpaare eines kohärenten Gitterteils durch einen Vorgang der zweiten Art eine regelmäßige Anordnung bestimmter Symmetrie erreicht haben (wofür U. DEHLINGER [106] eine quantentheoretische Erklärung gegeben hat). Ohne eine solche Bedingung wäre der regellose Mischkristall gar nicht abschreckbar, so wie die γ -Form beim reinen Eisen nicht durch Abschrecken zu erhalten ist. Die Umbildung der Gitterform geht aber — wenigstens bei Einkristallen — deshalb so viel schneller vor sich als man es früher auf Grund der Diffusionsgesetze erwartet hätte, weil sie schon eintritt, wenn nur wenige Atompaare in einem viele tausend Atome umfassenden Gitterbereich geordnet sind. Eine weitere Untersuchung dieser Kopplung zwischen Gitterformumbildungen und Änderungen in der Atombesetzung des Gitters scheint sehr wichtig zu sein.

Die folgenden Erfahrungen zeigen, daß die „Fernwirkung“ solcher geordneter Atompaare in einem kohärenten Gitter viel weiter reichen kann, als man nach den — nur an heteropolaren Gittern durchgeführten — bisherigen Gittertheorien erwarten mußte, so daß die feineren Einzelheiten der Kinetik in noch wenig geklärter Weise von der Korngröße abhängen: Bei der Abkühlung ganz unversehrter Mischeinkristalle der Zusammensetzung $AuCu$ (106), sowie bei der Ausscheidung von Silber aus übersättigten Kupfereinkristallen (50) konnten einzelne Übergangsstadien der Gitterumbildung — z. B. bei $AuCu$ tetragonale Gitter mit c/a -Werten zwischen 1 und 0,93 — abgeschreckt und röntgenographisch beobachtet werden; niemals traten hier in einem Präparat gleichzeitig die End- und die Anfangsgitterform der Umwandlung auf. Waren da-

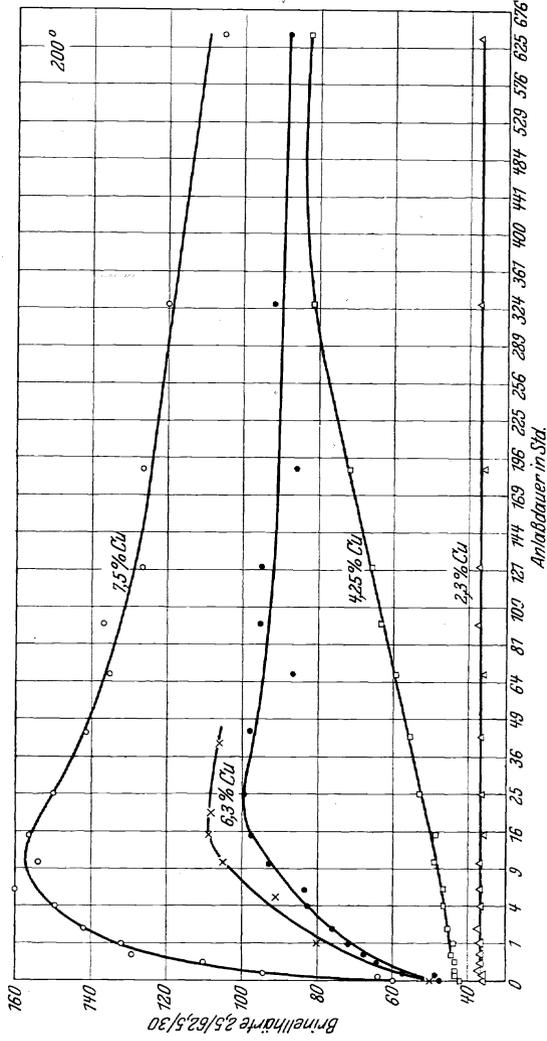
gegen die Kristalle auch nur wenig verformt oder vielkristallin geworden, so zeigten sich in beiden Fällen (105 u. 49) während der ganzen Umwandlung beide Gitter nebeneinander. Die Umwandlung ging so vor sich, daß die Intensität der Linien des alten Gitters abnahm, des neuen zunahm, ohne daß die beiden Gitterkonstanten sich dabei merklich änderten. Auch der Verlauf der Umwandlungsgeschwindigkeit scheint bei beiden Vorgängen in Einkristallen anders zu sein als in vielkristal-
linem Material.

Bei jeder metallischen Umwandlung die aus zwei mit so verschiedener Geschwindigkeit ablaufenden Vorgängen zusammengesetzt ist, wie sie oben beschrieben wurden, sind instabile Zwischenzustände zu erwarten, in welchen der eine oder der andere dieser Vorgänge noch gar nicht oder erst teilweise vollendet ist. Der einzige Weg, um Zwischenzustände grundsätzlich zu vermeiden, wäre die Verdampfung des alten Gitters und die Bildung der neuen durch Kondensation; hier wären die beiden Vorgänge zwangsläufig miteinander verbunden. Solche Vorstellungen liegen aber der Keimbildungstheorie G. TAMMANN'S zugrunde, deren kinetische Folgerungen sich bekanntlich bei der Erstarrung von Schmelzen vorzüglich bewährt haben. Die in den vorhergehenden Abschnitten geschilderten Beobachtungen zeigen aber, daß jedenfalls bei metallischen Einkristallen die Umwandlungen im festen Zustand nicht nach der Keimbildungstheorie verlaufen; wie aus dem nächsten Abschnitt hervorgehen wird, führte auch bei anderen Systemen die neueste Entwicklung der Vergütungstheorie zur Annahme von Zwischenzuständen und damit zu einer aus verschiedenen Vorgängen zusammengesetzten Umwandlung.

4. Vergütungsvorgänge. Zahlreiche Systeme, wie $Al-Cu-Si$ (Duralumin), $Ag-Cu$, $Cu-Be$ (110) und andere werden durch eine Wärmebehandlung, die ganz ähnlich wie oben bei $AuCu$ beschrieben, vorzunehmen ist, in derselben Weise wie dieses gehärtet. So zeigt Abb. 21 den zeitlichen Verlauf der Härte eines von 770° abgeschreckten silberhaltigen Kupfermischkristalls bei verschiedenen Anlaßtemperaturen. Man sieht insbesondere den Wiederabfall der Härte bei längeren Anlaßzeiten. Diese sogenannte Vergütung hat bekanntlich eine große technische Bedeutung, weil man, wie beim Stahl, auch bei vielen Leichtmetalllegierungen einem Werkstück im weichen Zustand seine Form geben und darauf ohne weitere Formänderung durch eine Vergütung seine Festigkeit steigern kann. Die bei den hier genannten Vergütungen mitspielenden Atomvorgänge sind aber, im Gegensatz zum $AuCu$, noch wenig bekannt. Wie man sicher weiß, ist Vorbedingung für die Vergütbarkeit eines Systems die Existenz einer nicht parallel zur Temperaturachse verlaufenden Umwandlungs- oder Ausscheidungslinie in seinem Zustandsdiagramm (etwa wie in Abb. 12); dann kann man nämlich die Umwandlung durch Abschrecken über diese Linie hinweg zunächst unterdrücken und durch darauffolgendes Anlassen sie langsam einleiten. Tatsächlich



b



a

Abb. 21a und b. Härteverlauf bei der Ausscheidung von Kupfer aus übersättigten silberreichen Mischkristallen nach AGEW, HANSEN und SACHS (49) (Anlauftemperaturen 200° und 250°).

hat man auch, z. B. bei Duralumin (109) die Röntgenlinien des neuen, bei der Ausscheidung entstandenen Gitters gefunden, allerdings erst nach längeren Anlaßzeiten. Nach einer älteren Hypothese soll nun das neue Gitter beim vorsichtigen Anlassen zunächst kolloidal ausgeschieden werden, daher die Gleitebenen des alten Gitters „vernageln“ und so die Härtesteigerung veranlassen. Diese Hypothese blieb nie unwidersprochen und alle genaueren Röntgenuntersuchungen (111, 112, 113) haben gezeigt, daß im Augenblick der höchsten Härtung noch keinerlei neues Gitter anwesend zu sein braucht. Es trat nämlich in diesem Stadium zwar eine geringe Verbreiterung der Röntgenlinien auf (110), was z. B. von einer geringen Verzerrung verursacht sein kann (127), aber noch keinerlei Veränderung der Gitterkonstanten des alten Gitters, wie sie infolge der Konzentrationsänderung in diesem Gitter bei der Ausscheidung stets eintreten müßte.

Daher wurde von verschiedenen Seiten (115) besonders auch von TAMMANN auf Grund magnetischer Untersuchungen bei *Cu-Fe* (116), eine neue Hypothese vorgeschlagen, nach welcher vor der Ausscheidung der neuen Phase innerhalb des kohärenten alten Gitters eine Umgruppierung der darin enthaltenen chemisch verschiedenartigen Atome eintreten soll, welche in noch unbekannter Weise die Härtesteigerung verursacht. Die von dieser Hypothese geforderte, zunächst wenig plausible Möglichkeit einer inhomogenen Atomverteilung im kohärenten Gitter ohne Änderung der Gitterkonstanten ist durch die direkte röntgenographische Beobachtung der Existenz des Zwischenzustandes von *AuCu* (106) experimentell bewiesen; dort konnte auch, wie oben gezeigt, die Härtesteigerung in einen Zusammenhang mit anderen Erscheinungen gebracht werden. Schließlich konnte von HENGSTENBERG und WASSERMANN (114) bei Duralumin selbst mit Sicherheit im Zustand der größten Härte eine geringe Zunahme der Linienintensität und Abnahme des Schleiers gefunden werden, was widerspruchslos allein durch eine Sammlung der Atome nach der neuen Hypothese erklärt werden kann.

Dagegen sind die Einzelheiten, insbesondere die Temperaturabhängigkeit der Vergütungsvorgänge noch nicht erklärt; wahrscheinlich spielt hier die im vorhergehenden Abschnitt beschriebene Abhängigkeit des feineren Umwandlungsmechanismus von der Korngröße eine bedeutende Rolle.

B. Wachstumstexturen.

1. **Gußtexturen.** Das einfachste Beispiel einer Gußtextur ist der im Tiegel unter einseitiger Abkühlung erstarrte Einkristallstab (117). Wider Erwarten ist hier wie auch beim Herausziehen eines Fadenkristalls aus der Schmelze nach CZOCHRALSKI die Stabachse, in deren Richtung der Kristall gewachsen war, bei jedem Versuch in anderer Weise kristallographisch orientiert und sind keine Orientierungen durch besonders

häufiges Auftreten ausgezeichnet. Man hat es hier mit nur einem Keim zu tun, der in beliebiger Orientierung am Tiegelgrund sich angesetzt hat und immer, wenn die Abkühlungsverhältnisse richtig gewählt waren, weiterwachsen kann.

In manchen Fällen scheint nach GÖTZ und GRAF die Orientierung dieses Keims durch den Zustand der Schmelze bedingt zu sein. So stellte sich die Orientierung eines Einkristallstabs von Wismut oder Kupfer, der ohne Umrühren und Erschütterung wieder aufgeschmolzen wurde, nach dem Erstarren mit großer Schärfe wieder ein, wenn die Schmelze nicht zu weit über die Schmelztemperatur hinaus erhitzt worden war. Eine ähnliche Erfahrung macht der Metallgießer bei vielen Metallen, z. B. Aluminium und Zink: Wenn die Schmelze wenig über den Schmelzpunkt erhitzt worden war, entstehen kleine Körner, wenn sie zu irgendeiner Zeit eine bestimmte Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes überschritten hatte, so gibt es sehr große Körner, offenbar weil durch das Überhitzen die in der Schmelze befindlichen Keime zerstört waren. In beiden Fällen konnte durch besondere Versuche gezeigt werden, daß Vorgänge an den Tiegelwänden keinen Einfluß haben. Diese Dinge scheinen für das Verständnis geschmolzener Metalle sehr wichtig zu sein; die beschriebenen Versuche zwingen zu der Annahme, daß in einer Schmelze Kristallkeime ganz bestimmter Orientierung vorhanden sind, die erst bei höheren Temperaturen zerstört werden.

Bei vielkristallinen gegossenen Blöcken kann man im allgemeinen drei Zonen unterscheiden: Unmittelbar an dem zuerst erstarrten Rand finden sich kleine Körner ohne bevorzugte Orientierung, darauf folgt eine breitere Zone mit strahlig von außen nach innen gewachsenen, sehr langen Kristallen. Nach Untersuchungen von SCHMID u. NIX (121) haben diese Kristalle eine ganz bestimmte Orientierung: Bei raum- und flächenzentrierten Metallen liegt die Richtung $[100]$ parallel zur Achse der Strahlen, also senkrecht zur Blockwand, bei den hexagonalen Metallen ist es die Richtung $[00,1]$, bei $S_n [110]$, beim rhomboedrischen $Bi [111]$. Die übrigen Richtungen sind nicht festgelegt, es handelt sich also um eine vollständige Fasertextur. Die dritte Zone hat wieder kleine, regellos orientierte Kristalle.

Die Tatsache, daß sich bei vielkristallinen Metallen im Gegensatz zu Einkristallen eine bestimmte Orientierung einstellt, läßt sich nach SCHMID u. NIX wohl in folgender Weise erklären: Beim vielkristallinen Haufwerk findet unter den vielen, in der ersten Zone entstandenen Keimen eine Auswahl statt; nur diejenigen können weiterwachsen, bei welchen die kristallographische Richtung der größten Wachstumsgeschwindigkeit senkrecht zur Blockwand steht. Alle anderen Keime werden von diesen unterdrückt. Bei der Einkristallzüchtung entsteht nur ein einziger Keim, eine Auswahl kommt also nicht in Frage.

Danach muß also die oben angegebene Richtung der Kristallstrahlen

in vielkristallinen Blöcken mit der Richtung größter Wachstumsgeschwindigkeit des betreffenden Metalls zusammenfallen. Soweit die letztere bekannt ist, nämlich bei hexagonalen Kristallen, trifft das zu.

2. Textur elektrolytisch abgeschiedener Niederschläge. Wie zuerst GLOCKER u. KAUPP gefunden haben, stellt sich auch bei elektrolytisch abgeschiedenen Kristallen eine vollständige Fasertextur (eine kristallographische Richtung ist festgelegt, die anderen sind willkürlich) ein, wobei die Faserachse in der Stromlinienrichtung liegt. Die in die Faserachse fallende kristallographische Richtung hängt ab von der Zusammensetzung des Elektrolyten, nicht aber von der Unterlage. Auch hier scheint eine Richtung großer Wachstumsgeschwindigkeit bevorzugt zu sein (123).

3. Textur von aus dem Dampfzustand entstandenen Niederschläge. Durch Verdampfung oder Kathodenzerstäubung hergestellte dünne Metallschichten sind niemals amorph, sondern ergeben stets gute Röntgendiagramme. Die bisher untersuchten flächenzentrierten Metalle *Pt*, *Cu*, *Ni* (118, 119), *Co* sowie *Bi* (120) hatten eine vollständige Faserstruktur mit der Richtung [111] als Faserachse senkrecht zur Oberfläche. Ob ein Einfluß der Unterlage besteht, ist noch ungewiß.

C. Korrosionsgefüge.

Greift man ein Stück reines Metall durch chemische Mittel an, so ändert sich das Gefüge der Oberfläche nicht. Das Abätzen der außenliegenden Schichten ist sogar das einzige Mittel, um das Gefüge im Innern des Materials ohne Gefahr einer Veränderung durch die Bearbeitung der röntgenographischen oder mikroskopischen Untersuchung zugänglich zu machen.

Anders ist es beim chemischen Angriff auf Legierungen, welche Bestandteile mit verschiedener Widerstandsfähigkeit gegen das Lösungsmittel enthalten. Das Verhalten von Einkristallen der Legierung *AuCu* gegen flüssige und gasförmige Lösungsmittel wurde in dieser Richtung von L. GRAF (122) untersucht. Er fand, daß bei der Einwirkung von Königswasser und Salpetersäure an der Oberfläche des Mischkristalls sich eine Schicht vollständig reinen Goldes gebildet hatte, welche dieselbe Orientierung wie der Mischkristall besaß. Bei Einwirkung von Stickoxyd mit etwas Wasserdampf bei Zimmertemperatur und von Sauerstoff bei höheren Temperaturen bildete sich eine ebenso orientierte Schicht, deren Gitterkonstante unmittelbar an der freien Oberfläche die des reinen Goldes ist, von da ab aber sich allmählich der des Mischkristalls nähert. Durch Cyankali wird die Oberfläche ohne Veränderung abgeätzt. Den auffallenden Unterschied zwischen flüssigem und gasförmigem Lösungsmittel kann man dadurch erklären, daß die bei Ablösung des *Cu* übrigbleibenden Goldatome in der Flüssigkeit ionisiert werden und dadurch eine so große Beweglichkeit erhalten, daß sie auf

einem nicht näher bekannten Umweg ein vollständig neues Gitter bilden können. Bei Gasangriff fällt diese Möglichkeit weg; hier können die Goldatome nur in die von den losgelösten Kupferatomen gelassenen Lücken einrücken.

Ein Unterschied im Verhalten der geordneten Verteilung von $AuCu$ und der regellosen Atomverteilung des abgeschreckten Mischkristalls wurde nirgends gefunden.

Die auf der regelmäßigen Atomverteilung beruhende TAMMANNsche Erklärung der Resistenzgrenzen ist somit nicht mehr haltbar. Aus Rechnungen von MASING und BORELIUS geht aber hervor, daß auch bei regelloser Verteilung sich stets ein edles Atom vor ein unedles stellt und dieses schützt, sobald mehr als 25% edle Atome vorhanden sind. In Lösungsmitteln, in denen nach GRAF eine starke Beweglichkeit der edlen Atome zu erwarten ist, gilt dies nicht mehr. Hier sind mindestens 50% edle Atome nötig, damit sich eine zusammenhängende Schutzschicht bilden kann. In diesen Lösungsmitteln wird also die Resistenzgrenze nach 50 At % rücken, was mit der Erfahrung übereinstimmt.

D. Verformungsgefüge.

Die bei einer *elastischen* Verformung auftretenden Gitterverzerrungen wurden zum erstenmal von G. SACHS u. J. WEERTS (124) genau gemessen; auf sehr einfache Weise konnte so die Querkontraktionszahl bestimmt werden.

Bei einer *bleibenden* (plastischen) Verformung ändert sich die Kristallstruktur nur in wenigen Fällen (bei $AuCu$ [106], $Cd-Mg$ [46] und $Ag-Cu$ [50]). Dagegen wird das Gefüge schon durch kleine Verformungen (132) grundlegend geändert.

1. Einkristalle. Ein durch Zug an der Zerreißmaschine, durch Stauchen oder Walzen plastisch verformter Einkristall ändert seine Orientierung. Wie Versuche mit verschiedener Ausgangsorientierung gezeigt haben, kann dies stets durch die Annahme gedeutet werden, daß die Verformung in einer reinen Gleitung in der auf S. 364 beschriebenen Weise besteht (131). Ebenso wie dort ist die Gleitebene und die Gleitrichtung, entlang deren die Bewegung der Atome erfolgt, kristallographisch festgelegt (Tabelle der gefundenen Gleitelemente in [125]). Nur in einem seltenen Fall allerdings, bei der sogenannten Zwillingbildung, ist auch hier der Betrag, um den die einzelnen Netzebenen gleiten, festgelegt; er ist dann so groß, daß die Endstellung des verformten Kristallstücks durch eine Spiegelung an der auf der Gleitrichtung senkrechten Netzebene hervorgegangen sein könnte. Wichtiger für die Verformung ist eine zweite Art von Gleitung, bei der die Größe der Verschiebung nicht festgelegt ist und die deshalb auch zu viel größeren Verformungen führt. Nicht alle parallelen Gleitebenen gleiten dabei um

denselben Betrag weiter; meistens ist dieser innerhalb größerer Kristallstücke, die man Gleitlamellen nennt, Null und dafür sehr groß an den Grenzflächen dieser Stücke, die sich dann äußerlich als Gleitellipsen bemerkbar machen. Während des Gleitens dreht sich das ganze Kristallstück so, daß die Gleitrichtung sich der Zugrichtung annähert.

Bekanntlich braucht man zum Einsetzen der Gleitung eine ganz bestimmte Schubspannungskomponente in der Gleitrichtung (125), während die zu ihr senkrechte Spannungskomponente keinen Einfluß hat (108). Zur weiteren Fortsetzung der Gleitung muß die Spannung beträchtlich erhöht werden, es tritt die sogenannte innere Verfestigung ein.

Wird ein Einkristall in der Zerreißmaschine gezogen und verformt sich aus irgendwelchen Gründen nur ein Teil der ganzen Stablänge, so müssen die an den Übergangsstellen vom verformten zum unverformten Teil gelegenen Gleitlamellen durch Verbiegen aus der alten in die neue Orientierung übergeführt werden (Biegegleitung [131]). Ähnliches konnte W. G. BURGERS (126) auch bei *gleichmäßig* gestauchten Aluminiumkristallen beobachten; wie er an den Asterismusfiguren von LAUE-Aufnahmen zahlenmäßig ausmessen konnte, ist ein kleinerer Teil der Gitterbezirke, wahrscheinlich ein Stück von jeder Gleitlamelle, in eine Richtung gebogen, die um 10—20° von der normalen, durch die Gleitung erreichten Orientierung abweicht und sich der Ausgangsorientierung annähert, so daß eine zylindrische Krümmung mit einer in der Gleitebene liegenden und senkrecht zur betätigten Gleitrichtung stehenden Achse entsteht. Nach BURGERS kommt diese sogenannte Streuung der Orientierung dadurch zustande, daß ein Teil der Atome an der Gleitfläche „hängen bleibt“, also auch innerhalb einer Gleitfläche die Verschiebungsgröße nicht überall gleich ist.

Bestehen, wie besonders bei kubischer Symmetrie des Kristalls, mehrere kristallographisch gleichwertige Gleitrichtungen, so wird im allgemeinen stets nur eine betätigt, nämlich diejenige, in deren Richtung die größte Schubspannungskomponente fällt. Infolge der Orientierungsänderung rückt beim Verformen allmählich eine andere in günstigere Lage; zu ihrer Betätigung ist jetzt aber eine größere Spannung erforderlich als bei noch ganz unverformtem Kristall (latente Verfestigung).

2. Vielkristalline Metalle. Bei einer plastischen Verformung von vielkristallinem Material wird nach POLANYI die Orientierung aller Körner ähnlich wie beim Einkristall dahin geändert, daß bestimmte kristallographische Ebenen und Richtungen sich mit zunehmendem Verformungsgrad immer mehr parallel zu Ebenen und Richtungen, welche durch die Verformungsart äußerlich gegeben sind, einstellen. So bekommt man eine geringe Zahl „idealer Verformungslagen“ (125). Tatsächlich findet man aber stets eine beträchtliche Streuung um diese, so daß eine genauere Beschreibung der Textur nur mit Hilfe der Polfigurdarstellung (129) möglich ist. Häufig, besonders bei durch Düsen

gezogenen Drähten, ist die Textur auch inhomogen: die äußeren Schichten haben eine andere Textur, nämlich schwächere Orientierung (123) und größere Gitterverzerrung (138), als die inneren.

Die Korngröße wird schon durch sehr kleine plastische Verformungen grundlegend verändert. Wie das Röntgenbild zeigt, werden die mikroskopisch sichtbaren Körner der Ausgangstextur in eine große Zahl zunächst nahezu paralleler kleiner Körner aufgespalten, welche als die auch beim Einkristall gefundenen Gleitlamellen anzusprechen sind. Ihre Größe konnte noch nicht genau gemessen werden; sicher liegt sie unter der Auflösungsgrenze des Mikroskops, aber auch beträchtlich oberhalb der Größe von $0,1 \mu$, bei der eine Verbreiterung der DEBYE-Linien sich bemerkbar machen würde.

Eine solche Verbreiterung tritt zwar im Gefolge der Verformung auf; da sie sich aber bei Metallen wie *Al* und *Zn* gar nicht, bei anderen Metallen nur beim Walzen, Ziehen durch Düsen und Stauchen, nicht aber beim freien Zug zeigt (127), muß man als ihre Ursache eine für die Verformung selbst nebensächliche, durch einen starken, senkrecht zur Stoffabflußrichtung stehenden Druck bewirkte Verbiegung der Gleitlamellen ansehen (Abb. 22).

In der Hauptsache scheinen die vielkristallinen Verformungstexturen durch denselben Gleitmechanismus wie die Orientierungsänderung der Einkristalle zustande zu kommen. So wird bei gestauchtem vielkristallinem Magnesium durch einfache Gleitung die hexagonale Basisfläche senkrecht zur Druckrichtung gebracht; bei Zink muß eine Zwillingsbildung berücksichtigt werden. Bei kubischen Metallen aber, wo zahlreiche kristallographisch gleichwertige Gleitrichtungen vorhanden sind, müssen verfeinerte Annahmen eingeführt werden. POLANYI sowie BOAS und E. SCHMID (128) haben bemerkt, daß jede gewünschte Gestaltänderung ohne ungleichmäßige Gitterverzerrung oder Verbiegung erreicht werden kann, wenn mindestens drei Gleitrichtungen gleichzeitig mit geeigneter Geschwindigkeit betätigt werden. Sie haben angenommen, daß in allen Körnern die drei von den äußeren Spannungen höchstbeanspruchten Gleitrichtungen in dieser Weise gleiten. Diejenige Orientierung der Körner, in der diese drei Richtungen gleich beansprucht werden, ist dann die in der Verformungstextur auftretende stabile Endorientierung.

Im Gegensatz zu den obengenannten machen WEVER u. W. E. SCHMID (129) die Annahme, daß jeweils nur eine Gleitrichtung betätigt und die übrige Verformung durch eine Verbiegung der Gleitlamellen bewirkt wird, deren Achse senkrecht zur Gleitrichtung steht und in der Gleitebene liegt und welche die betätigte Gleitrichtung in die Richtung des vorgeschriebenen Stoffabflusses (z. B. beim Drahtziehen in die Drahtachse) hineinzudrehen sucht. Kommt dann eine zweite Gleitrichtung in eine gleichwertige Lage, so kann auch sie betätigt werden.

wobei der Kristall wieder zurückgebogen wird. Führt diese Drehung wieder zur Betätigung der ersten Gleitrichtung, so wird sich die erreichte Lage bei weiterer Verformung nicht mehr wesentlich ändern; es ist eine stabile Orientierung der Verformungstextur. So ergibt sich als stabile Lage für gezogene Drähte flächenzentrierter Metalle die Richtung $[111]$, für gestauchte Metalle $[110]$, während $[100]$ eine labile Lage ist, die durch eine leichte Drehung beim Weitergleiten nicht mehr zurückgedreht wird.

Beide Annahmen müssen natürlich ganz bestimmte, aber schwer zu definierende Voraussetzungen machen über die latente Verfestigung der einzelnen Gleitrichtungen und über die Einwirkung der Nachbarlamellen (130), zwischen denen von vornherein heute noch nicht entschieden werden kann. Das experimentelle Studium der Gitterverzerrungen aber hat schon früher gezeigt, daß sehr häufig die letztere Vorstellung zutrifft.

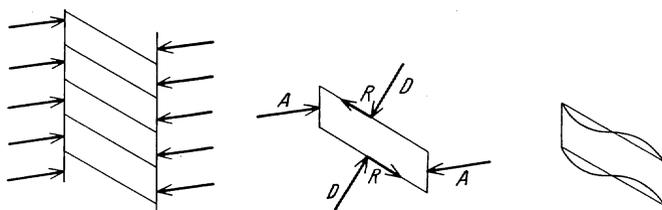


Abb. 22. Beanspruchung und Verbiegung der Gleitlamellen eines Kornes bei der Verformung unter dem Einfluß eines zur Stoffabflußrichtung nahezu senkrechten Drucks. (A ist dessen Richtung, D und R die der von den Gleitlamellen gegenseitig ausgeübten Kräfte.) (127)

So hat BURGERS (126) dieselben Orientierungsstreuungen beobachtet, die von WEVER u. W. E. SCHMID angenommen wurden; ebenso ist aus der oben besprochenen Verbreiterung auf eine beträchtliche Verbiegung der Gleitlamellen zu schließen. Daß diese Verbreiterung nur bei Verformungsarten auftritt, die mit einem senkrecht zur Stoffabflußrichtung stehenden Druck verbunden sind, erscheint besonders wichtig: Gerade eine solche Spannungskomponente verbiegt ja nach Abb. 22 die Gleitlamellen in der von WEVER u. SCHMID angenommenen Weise (127), während beim freien Zug das Biegemoment viel kleiner ist, so daß es eine nicht mehr merkbare Verbreiterung verursacht. Vielkristallines Aluminium scheint dagegen mehrere Gleitebenen gleichzeitig betätigen zu können, so daß bei ihm mehr der Grenzfall der BOAS-SCHMID'schen Annahme zutrifft; vielleicht deshalb tritt hier die Lage $[100]$ viel schwächer auf. Es scheint also, als ob der Unterschied zwischen einem frei in der Zerreißmaschine gezogenen Einkristall und einem durch Düsen gezogenen vielkristallinen Draht, dessen Aufklärung das Ziel aller besprochenen Arbeiten ist, mehr von dem spezifischen Einfluß der Düsen als von dem des vielkristallinen Ausgangsgefüges herrührt. Direkte Untersuchungen darüber fehlen leider. Weiteres Material zum Studium dieser Verhältnisse liefern wohl auch die später zu besprechenden Rekristallisationstexturen.

Die hier besprochenen Dinge haben nicht nur rein geometrische Bedeutung; sie bilden eine experimentelle Grundlage für die noch wenig geklärte (136) Übertragung der Festigkeitseigenschaften des Einkristalls auf das vielkristalline Haufwerk.

So liegen in jedem verformten vielkristallinen Metall (nicht dagegen in einem vorsichtig frei gezogenen Einkristall) Gitterteile mit ganz verschiedener Orientierung nebeneinander. Ohne weitere Annahmen ist nun nicht zu verstehen, warum eine solche Anordnung bei nicht zu hohen Temperaturen beträchtlich — praktisch sogar unendlich — lang bestehen kann. Die Atome an den Grenzen solcher Kristallgitter könnten nämlich, ohne eine Potentialschwelle überwinden zu müssen, etwa nach den von W. KOSSEL (135) entwickelten Vorstellungen, von einem zum anderen Gitter übergehen. Es wären dazu nur kurze Verrückungen nötig, wie sie in Abschnitt II, A 4) gekennzeichnet wurden und welche mit großer

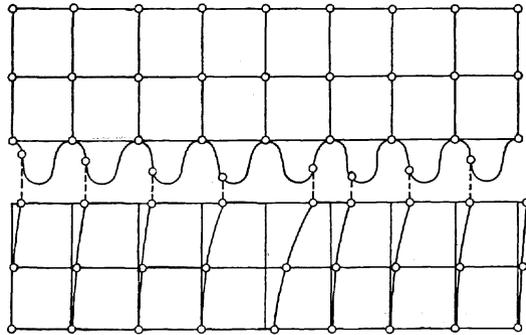


Abb. 23. Mechanisch stabile Verhakung zweier Gleitlamellen.

Geschwindigkeit unabhängig von der Temperatur verlaufen. Es muß daher, worauf G. TAMMANN (133) und U. DEHLINGER (132) aufmerksam gemacht haben, im verformten Gefüge ein Faktor angenommen werden, welcher auch noch bei nicht zu starken Temperaturbewegungen der Atome das Gleichgewicht der nebeneinander liegenden verschieden orientierten Gitter aufrecht erhält. Diesen Faktor verlegt J. M. VAN LIEMPT (134) in nicht näher beschreibbare Veränderungen der Elektronenhüllen der Atome. TAMMANN (133) nimmt an, daß Fremdstoffe, Gase oder feste Verunreinigungen, zwischen den einzelnen Kristallstücken eingelagert seien. DEHLINGER hat im Anschluß an PRANDTL eine geometrische Verkettung nebeneinanderliegender Gitter, die sogenannten Verhakungen (Abb. 23) beschrieben, welche sich solange im statischen Gleichgewicht befinden, als die Atome nicht zu große Temperaturschwingungen ausführen, aber vollständig verschwinden, sobald einzelne „verhakte“ Atome durch einen diffusionsartigen Vorgang die in Abb. 23 angedeutete Potentialschwelle überschritten haben. BURGERS (126) hat darauf aufmerksam gemacht, daß das von ihm beob-

achtete, oben beschriebene Zurückbleiben einzelner Stücke der Gleitlamellen zur Entstehung solcher Verhakungen führen kann. Wie aus Abb. 23 unmittelbar zu sehen ist, verursachen die Verhakungen starke Schubspannungen im Gitter. Nach der oben (Abschnitt I, B 3 und II, A 2) zur Erklärung der Verfestigung und Vergütung in Mischkristallen angewandten Hypothese wirken aber Schubspannungen verfestigend. So kann man mit Hilfe der Verhakungen auch die bei der Verformung auftretende Verfestigung erklären.

Bemerkenswert erscheint in diesem Zusammenhang, daß nicht nur eine Temperaturerhöhung, sondern auch die zum Dauerbruch führenden zahlreichen kleinen Hin- und Herbewegungen bei einer Wechselbeanspruchung die Stabilität des verformten Gefüges beseitigen können. Wenn man nämlich verformte Kupfer- oder Silberbleche einer Dauerbeanspruchung unterwirft, so werden stets kurz vor dem Bruch die durch die Verformung verbreiterten DEBYE-Linien ganz scharf und in vielen Fällen zeigen sich weit unter der Rekristallisationstemperatur neue Körner im Gefüge (137).

E. Rekristallisationstexturen.

Wird ein Metall, dessen Gefüge in verformtem Zustand ist, allmählich erwärmt, so tritt zunächst die sogenannte Erholung (139) ein, d. h. die von der Verformung verursachte Verfestigung geht teilweise zurück und wenn durch die Verformung die DEBYE-Linien verbreitert waren, so verschwindet diese Verbreiterung (es tritt die sogenannte VAN ARKEL-Aufspaltung des *K*-Doublets der Röntgenstrahlung ein).

Im allgemeinen bei noch höheren Temperaturen (Rekristallisationstemperatur) bilden sich unter weiterer Erweichung die ersten, im Mikroskop sichtbaren neuen Körner. Nur bei sehr hohen Verformungsgraden und auch hier nicht bei allen Metallen (z. B. nicht bei normalem Kupfer) fallen die beiden Schritte zusammen. Die neuen Körner können in folgender Weise gegenüber der Verformungstextur orientiert sein:

a) Die Verformungstextur bleibt erhalten, solange man wenig oberhalb der Rekristallisationstemperatur glüht. Erst bei weiterer Erhöhung der Temperatur treten Körner in allen möglichen Lagen auf. Dieser Fall liegt bei gewalztem Aluminium vor; bei technischem Material stellt sich die regellose Orientierung sehr wenig oberhalb der Rekristallisationstemperatur ein, bei sehr reinem erst einige hundert Grad später.

b) Eine der in der Verformungstextur enthaltenen verschiedenen Orientierungen, und zwar meist eine nur schwach vertretene, bleibt bei der Rekristallisation erhalten. Alle neuen Körner wachsen genau in dieser Orientierung auf. Dies tritt insbesondere bei kaltgewalztem Kupfer ein, welches vor dem Walzen warm geformt war; hier wachsen alle Körner in der in der Walztextur nur schwach vertretenen sogenannten Würfellage mit (100) in der Walzebene und der Richtung [100] in

der Walzrichtung auf. Ähnlich ist es bei gezogenen Kupferdrähten. Bei gewalztem Eisen (141) treten zwei von den drei Orientierungen der Verformungstextur mit größerer Streuung stark heraus, die dritte bleibt ohne Streuung schwach erhalten.

c) Die neuen Körner haben eine — stets mit größerer Streuung verbundene — Orientierung, welche in der Verformungstextur noch nicht vorkam, aber in geometrischer Beziehung zu ihr steht. So rekristallisieren hochgewalztes Silber und α -Messing in Orientierungen, bei welchen wie in der Walztextur die Richtung [112] in die Walzrichtung fällt, dagegen abweichend von dieser die Ebene (113) in der Walzebene liegt. Diese Rekristallisationstextur geht also formal aus der Walztextur durch eine Drehung der Kristallite um die Walzrichtung als Achse um einen Winkel von 30° hervor. Ähnlich verhält sich gezogener Cu-Draht. Nach neueren Untersuchungen scheint diese Orientierung auch bei hohen Temperaturen bestehen zu bleiben, so daß es in diesem Fall, wie auch im Fall b, gar nicht mehr möglich ist, durch Glühen aus einem stark gewalzten Blech ein technisch isotropes Material zu schaffen.

Nach c rekristallisierten auch die von BURGERS (126) untersuchten gleichmäßig gestauchten Aluminiumkristalle, deren Verformungstextur oben beschrieben wurde. Die Orientierung der meisten Kristalle fiel in eine Richtung, welche aus der theoretischen Verformungsorientierung durch dieselben Drehungen hervorgeht, wie sie dort zur Beschreibung der Lage der streuenden Gitterteile benutzt wurden; der Winkel dieser Drehung betrug 20 — 60° . Es sind also bei der Rekristallisation hier alle Körner gerade in den Orientierungen aufgewachsen, welche in der Verformungstextur von den äußersten streuenden Gitterteilen eingenommen wurden.

Eine Erklärung für den Zusammenhang zwischen Rekristallisations- und Verformungstextur haben U. DEHLINGER (132) und W. G. BURGERS (126) zu geben versucht. Beide nehmen an, daß die bei der Rekristallisation zutage tretenden Orientierungen in einzelnen, wenn auch sehr kleinen Gitterbezirken schon in der Verformungstextur vorhanden sein müssen, daß also eine Bildung vollständig neuer Keime auch hier, wie bei den sonstigen Umwandlungen im festen Zustand nach Abschnitt II, A 3 nicht eintritt. Ebenso nehmen beide an, daß die Entscheidung darüber, welche der in der Verformungstextur vorhandenen Orientierungen für die Orientierung der neuen Körner maßgebend sein soll, von den im Verformungsgefüge bestehenden Gitterverzerrungen getroffen wird. Nach DEHLINGER sind es die am wenigsten verformten Gitterbezirke, welchen sich die umgebenden Atome anschließen, wozu nach Beseitigung der stabilisierenden Verhakungen nur kurze Verrückungen oder Gleitungen notwendig sind. Damit kann man nun sehr einfach das Verhalten gezogenen Kupferdrahtes erklären: Nach WEVER und W. E. SCHMID liegt die Achse der Verbiegung (Fältelungsachse) der

Gleitlamellen senkrecht zur Richtung größten Stoffabflusses, also zur Drahtachse. Nach Abb. 22c haben gerade die Gitterbezirke dieser Gleitlamellen den kleinsten Krümmungsradius, also die kleinste Verzerrung, welche am weitesten von der mittleren Orientierung der Gleitlamelle entfernt sind. Nach den genannten Annahmen wird also, wie es beobachtet wurde, gerade die mittlere Orientierung der Verformungstextur nicht auftreten und die äußersten streuenden Orientierungen werden die übrigen Lagen aufzehren. Ebenso wäre die Rekristallisation der gestauchten Aluminiumkristalle zu erklären. Die Walztextur kann nach WEVER und SCHMID als Überlagerung einer Stauch- und einer freien Ziehtextur erklärt werden. Wie oben gezeigt, ist beim Stauchen eine starke Fältelung zu erwarten, weil die Druckrichtung fast senkrecht auf der Stoffabflußrichtung steht, beim freien Zug aber eine sehr kleine Verbiegung. Daher wird beim Walzen die Achse der stärksten Fältelung senkrecht zur Druckrichtung, aber parallel zur Walzrichtung liegen, und dementsprechend wird die neue Orientierung durch eine Drehung um diese Richtung aus der Walztextur hervorgehen, was mit den Beobachtungen übereinstimmt. Zur Erklärung des Falles b muß die weitergehende Annahme gemacht werden, daß die in der Verformungstextur schwach auftretende Würfellage geringere Verzerrungen erleidet als die übrigen Orientierungen, was wohl mit ihrer Labilität zusammenhängt. Der Fall a tritt dann ein, wenn keine bevorzugte Fältelung vorhanden ist.

Eine solche ist nach BURGERS zwar bei Aluminiumkristallen vorhanden, wenn auch so schwach, daß sie keine Linienverbreiterung ergibt, wird aber bei vielkristallinem Aluminium durch unregelmäßige, von den Korngrenzen ausgehende Verzerrungen überdeckt, so daß man bei vielkristallinem Material allgemein sagen kann: Wenn im verformten Zustand eine Linienverbreiterung vorhanden ist, tritt bei der Rekristallisation der Fall b oder c ein, wenn keine Verbreiterung auftritt, der Fall a (132).

W. G. BURGERS (126) nimmt an, daß die am stärksten verzerrten Gitterteile als Rekristallisationszentren wirken und daß z. B. bei den gestauchten Aluminiumkristallen die Enden der Gleitlamellen vom umgebenden Material die größte Pressung erfahren; diese Gitterbezirke werden also auch nach ihm die neue Orientierung bestimmen. Endgültig kann zwischen den beiden Ansichten heute noch nicht entschieden werden.

Wegen der Gesetzmäßigkeiten für die bei der Rekristallisation sich einstellende Korngröße sei auf den Bericht von ALTERTHUM (140) verwiesen.

Schlußbemerkung.

Im vorhergehenden konnte über eine Reihe von Eigenschaften der metallischen Strukturen berichtet werden, die gerade für die metallische Bindung bezeichnend erscheinen. Das ist z. B. ihre hohe, von den Atomlagen weitgehend unabhängige Symmetrie, ihre große Verformbarkeit, die weitreichende „Fernwirkung“ von Veränderungen im Gitter. Die weitere Aufgabe der Metallkunde wird sein, die Ursachen dieser Eigenschaften zu erforschen und die ihnen zugrundeliegenden spezifisch metallischen Bauelemente in die allgemeinen Kristalltheorien einzuführen. Dann erst können die einzelnen, mit Hilfe der Röntgenstrahlen erhaltenen Gittervermessungen auch in einen mehr quantitativen, dynamischen Zusammenhang gebracht werden.

Herrn Prof. GLOCKER, Stuttgart, und Herrn Prof. WEVER, Düsseldorf, danke ich herzlich für ihre freundlichen Ratschläge.

Stuttgart, Röntgenlaboratorium an der Technischen Hochschule.

Literaturverzeichnis.

Zusammenfassendes über Röntgenmethoden und Strukturen:

1. BRAGG, W. H. u. W. L.: X-Rays and crystals, 4. Aufl. London 1924.
2. EWALD, P. P.: Kristalle und Röntgenstrahlen, Berlin 1923.
3. JOHNSON, A.: Erg. exakt. Naturwiss. **1**, 210 (1922).
4. MARK, H.: Die Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik, Leipzig 1926.
5. GLOCKER, R.: Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, Berlin 1927.
6. OTT, H.: Handbuch der Experimentalphysik **7**, 2 (1929).
7. SCHLEEDE, A. u. E. SCHNEIDER: Röntgenspektroskopie und Strukturanalyse, Berlin 1929.
8. EWALD, P. P. u. C. HERRMANN: Strukturbericht der Z. Krist. 1926—30. Die dort besprochenen Arbeiten sind hier nicht mehr zitiert.
9. NEUBURGER, M. C.: Röntgenographie der Metalle, Stuttgart 1928.

Atomtheoretische Arbeiten:

10. Bericht von W. HEITLER, Physik. Z. **31**, 185, (1930).
Siehe auch M. Born: Z. Physik **64**, 729 (1930).
11. PAULING, L.: Z. Physik **50**, 1036 (1928); Z. Krist. **67**, 377 (1928).
12. Zusammenfassung bei K. DARROW: Elementare Einführung in die physikalische Statistik, Leipzig 1931.
13. SLATER, J. C.: Physic. Rev. **35**, 509 (1930); **36**, 57 (1930).

Zum Abschnitt I A: Röntgenuntersuchungen:

14. SIMON, F. u. E. VOHSEN: Z. physik. Chem. **1928**, 133, 165 (Alkalien, Sr, Zn, Cd).
15. GOLDSCHMID, V. M.: Naturwiss. **17**, 134 (1929); Z. physik. Chem. B. **2**, 244 (1929) (Re).
16. EBERT, F. u. H. HARTMANN: Z. anorg. Chem. **179**, 418 (1929) (Sr, Ba).
17. JÄGER, F. M., TERPSTRA u. WESTENBRINK: Proc. Acad. Amsterdam **29**, 1193 (1926); Z. Krist. **66**, 195 (1928) (Ga).

18. MEISEL, K.: Z. allgem. Chem. **196**, 237 (1930) (*Nb*).
19. BRADLEY, A. J.: Proc. roy. Soc. **115**, 456 (1927); G. D. PRESTON: Philosophic. Mag. **5**, 1199, 1207 (1928) (α u. β -*Mn*).
20. ÖHMANN, E.: Metallwirtschaft **9**, 825 (1930) (*Mn*).
21. HARRIS, MACK u. BLAKE: J. amer. chem. Soc. **1**, 1583 (1928) (*J*).
22. SEKITO, S.: Z. Krist. **74**, 189 (1930) (*Tl*).
23. WOLFF, M.: Z. Physik **53**, 72 (1929) (*Hg*).
24. LARK-HOROWITZ, K.: Physic. Rev. **33**, 121 (1929) (*Hg*).
25. BACH, C.: Helvet. phys. Acta **2**, 95 (1930) (α u. β -*Fe*).
26. ALICHANOW, A. J.: Z. Metallkde **21**, 127 (1929) (*Al*).
27. VALENTINER, S. u. G. BECKER: Naturwiss. **17**, 639 (1929) (*Ni*).

Andere Arbeiten:

28. SEEMANN, H. J.: Physik. Z. **28**, 765 (1927); **29**, 94 (1928); Z. Physik **61**, 576 (1930).
29. WASSERMANN, G.: Z. Krist. **75**, 369 (1930); LANDOLT-BÖRNSTEIN: 2. Erg.-Bd. 38—39.
30. HUME-ROTHERY, W.: Philosophic. Mag. **4**, 1017 (1927).
31. SMEKAL, A.: Handb. d. physikal. u. techn. Mechanik **4**, **2**, 1 (1931).
32. POLANYI, M. u. E. SCHMIDT: Naturwiss. **17**, 301 (1929); M. POLANYI, Metallwirtschaft **9**, 553 (1930).
33. HUME-ROTHERY, W.: Philosophic. Mag. **9**, 65 (1930); ebenda **11**, 649 (1931).
34. BERNAL, A.: Trans. Farad. Soc. **25**, 367 (1929); Metallwirtschaft **9**, 983 (1930).
35. CANFIELD, R. H.: Physic. Rev. **25**, 569 (1930).
36. DEHLINGER, U.: Z. Physik **68**, 535 (1931)
37. MASUMOTO, J.: Sc. Rep. Tohoku Univ. **15**, 449 (1926); S. UMINO, ebenda **16**, 593 (1927).
38. BRAGG, W. L.: Philosophic. Mag. **40**, 177 (1920).
39. GOLDSCHMIDT, V. M.: Z. physik. Chem. B. **133**, 397 (1928).
40. WESTGREN, A. u. A. ALMIN: Ebenda **5**, 14 (1929).
41. KLEMM, W.: Ebenda **12**, 1 (1931).

Zum Abschnitt I B: Röntgenuntersuchungen:

42. VAN ARKEL, A. E.: Physica **6**, 64 (1926) (*Mo, W*).
43. SACHS, G. u. J. WEERTS: Z. Physik **60**, 481 (1930) (*Ag, Au*).
44. BURGERS, W. G.: Z. Krist. **75**, 155 (1930) (*Cu, Ni*).
45. HENGSTENBERG, J.: Metallwirtschaft **9**, 465 (1930) (*Ag, Au*).
46. DEHLINGER, U.: Z. anorg. Chem. **194**, 223 (1930) (*Cd, Mg*).
47. JOHANNSON, C. H. u. J. O. LINDE: Ann. Physik **5**, 762 (1930) (*Au, Pt*).
48. — — Ebenda **4**, 485 (1930) (*Ag, Pt*).
49. AGEW, N., M. HANSEN u. G. SACHS: Z. Physik **66**, 350 (1930); **63**, 293 (1930) (*Ag, Cu*).
50. WIEST, F.: Stuttgarter Diss. 1931 (*Ag, Cu*).
51. OSAWA, A.: Sc. Reports Tohoku Univ. **19**, 109 (1930) (*Fe, Co, Ni, Co*).
52. — u. S. OYA: Ebenda **18**, 427 (1929) (*Fe, V*).
53. — Ebenda **19**, 247 (1930) (*Fe, Mn*).
54. ÖHMANN, E.: Z. physik. Chem. B. **8**, 81 (1930) (*Fe, Mn*).
55. SEKITO, S.: Z. Krist. **72**, 406 (1930) (*Cu, Mn*).
56. PERSSON, E.: Z. physik. Chem. B. **9**, 25 (1930) (*Cu, Mn*).
57. SOLOMON, D. u. W. MORRIS-JONES: Philosophic. Mag. **10**, 470 (1930) (*Pb, Sb*).

Sonstige Arbeiten:

58. VEGARD, L.: Z. Physik 5, 17 (1921).
 59. GRIMM, H. G. u. K. F. HERZFELD: Ebenda 16, 79 (1923).
 60. TAMMANN, G.: Z. anorg. Chem. 107, 1 (1919).
 61. WAGNER, C. u. W. SCHOTTKY: Z. physik. Chem. B. 11, 163 (1930).
 62. BORELIUS, G., C. H. JOHANNSON u. J. O. LINDE: Ann. Physik 86, 291 (1928).
 63. GRUBE, G.: Z. anorg. Chem. 1931.
 64. SACHS, G. u. J. WEERTS: Z. Physik 67, 507 (1931); 62, 473 (1930).
 65. SEEMANN, H. J. u. E. VOGT: Ann. Physik 2, 976 (1929).
 66. — Z. Physik 62, 824 (1930).
 67. VOGT, E.: Z. Elektrochem. 1931.
 68. GRÜNEISEN, E.: Handb. Physik 13, 1 (1928).
 69. v. LAUE, M.: Ann. Physik 56, 497 (1918); 78, 167 (1925).
 70. RUSTERHOLZ, A.: Helvet. phys. Acta 4, 68 (1931).
 71. SCHÄFER, F.: Z. Physik 1931.
 72. WEVER, F.: Arch. Eisenhüttenw. 2, 739 (1929); Erg. techn. Röntgenkunde 2, 240 (1931).
 73. NORDHEIM, L.: Naturwiss. 16, 1042 (1928).
 74. DEHLINGER, U.: Metallwirtsch. 9, 589 (1930).

Zum Abschnitt I C: Röntgenuntersuchungen:

75. ECKMAN, W.: Z. physik. Chem. B. 12, 57 (1931) (Übergangsmetalle).
 76. HÄGG, G.: Ebenda 12, 33 (1931) (Metalloide).
 In 75 und 76 zahlreiche weitere Literaturangaben über Verbindungen der Übergangsmetalle mit anderen Metallen bzw. Metalloiden.
 77. SOLOMON, D. u. W. MORRIS-JONES: Philosophic. Mag. 11, 1090 (1931) (*Pb, Bi, Sn, Bi*).
 78. v. STACKELBERG, M.: Z. physik. Chem. B. 9, 437 (1930) (Carbide).
 79. KATOH, N.: Ebenda 6, 27 (1930) (*Cu, Hg*).
 80. DE JONG, W. F. u. H. W. Y. WILLENS: Z. anorg. Chem. 170, 241 (1928) (*Ni, Se, Co, Se*).
 81. PASTORELLO, S.: Gazz. chim. ital. 60, 493 (1930) (*Li, Ag*).
 82. PERSSON, E.: Z. Physik 57, 115 (1929) (*Mn, Cu, Al*).
 83. Eisenhut, O. u. E. KAUPP: Z. Elektrochem. 36, 393 (1930) (*Fe, N*).
 84. HÄGG, G.: Z. physik. Chem. B. 8, 455 (1930) (*Fe, N*).
 85. HENDRICKS, St. B. u. P. R. KOSTINY: Z. Krist. 74, 534 (1930) (*Fe₃C*).
 86. — — Ebenda 74, 511 (1930) (*Fe₂P, Fe₂N, Fe₃N, FeB*).
 87. WEVER, F. u. H. MÖLLER: Z. Krist. 75, 362 (1930) (*FeSi*).
 88. HÄGG, G.: Ebenda 71, 134 (1929) (*Fe, As*).
 89. — Z. physik. Chem. B. 11, 152 (1930) (*Fe, B*).
 90. OSAWA, A. u. M. OYA: Sc. Reports Tohoku Univ. 19, 95 (1930) (*V, C*).
 91. WEVER, F. u. U. HASCHIMOTO: Mitt. K. W. Inst. f. Eisenf. 11, 293 (1929) (*Co, Cr*).
 92. WESTGREN, A., G. HÄGG u. S. ERIKSON: Z. physik. Chem. B. 4, 6 (1929) (*Cu, Sb*).
 93. HOWALLS, E. V. u. W. MORRIS-JONES: Philosophic. Mag. 9, 993 (1930) (*Cu, Sb*).
 94. THOMASSEN, L.: Z. physik. Chem. B. 2, 349 (1929); 4, 277 (1929) (Platinmet. mit *Sb, Te, Se, As*).
 95. HÄGG, G. u. G. FUNKE: Ebenda 6, 272 (1929) (*Ni, Bi*).
 96. KÖRBER, F. u. U. HASCHIMOTO: Z. anorg. Chem. 188, 114 (1930) (*Bi, Te*).
 97. LINDE, J. O.: Ann. Physik 8, 124 (1931) (*Cu, Sn(ε)*).
 98. WEVER, F. u. A. MÜLLER: Z. anorg. Chem. 192, 317 (1930) (*Fe, B*).

Sonstige Arbeiten:

99. WESTGREN, A.: Metallwirtschaft **9**, 919 (1930).
 100. GOLDSCHMID: Geochem. Verteilungsgesetze d. Elemente **7** (1926).
 101. MEISSNER, W. u. H. FRANTZ: Naturwiss. **18**, 418 (1930).

Zum Abschnitt II A:

102. ÖHMANN, E.: Nature **127**, 270 (1931).
 103. KURDJUMOW, G. u. G. SACHS: Z. Physik **64**, 325 (1930).
 104. WEVER, F. u. N. ENGEL: K. W. Inst. f. Eisenf. **12**, 93 (1930).
 105. OSHIMA, K. u. G. SACHS: Z. Physik **63**, 210 (1930).
 106. DEHLINGER, U. u. L. GRAF: Z. Physik **64**, 359 (1930).
 107. — — Ebenda **1931**.
 108. POLANYI, M. u. E. SCHMID: Ebenda **16**, 336 (1923).
 109. SCHMID, E. u. G. WASSERMANN: Naturwiss. **14**, 980 (1926); Metallwirtsch. **7**, 1329 (1928).
 110. MASING, G.: Veröff. Siemenskonz. **8**, 187 (1929).
 111. v. GÖLER, F. u. G. SACHS: Naturwiss. **17**, 309 (1929); Metallwirtsch. **8**, 671 (1929).
 112. SCHMID, E. u. G. WASSERMANN: Metallwirtsch. **9**, 421 (1930).
 113. PORTEVIN, A. u. P. CHEVENARD: Rev. Metallurg. **27**, 412 (1930).
 114. HENGSTENBERG, I. u. G. WASSERMANN: Z. Metallkde **23**, 114 (1930).
 115. KOKUBO, S. u. K. HONDA: Sc. Reports Tohoku Univ. **19**, 365 (1930).
 116. TAMMANN, G.: Z. Metallkde **22**, 365 (1930).

Zum Abschnitt II B:

117. GRAF, L.: Z. Physik **67**, 388 (1931). Die dort angeführte Literatur wird hier nicht mehr zitiert.
 118. HANAWALT, I. D. u. L. R. INGERSOLL: Physik Rev. **34**, 972 (1929).
 119. DEMBINSKA, S.: Z. Physik **54**, 46 (1929).
 120. BÜSSEM, W., F. GROSS u. K. HERRMANN: Z. Physik **64**, 537 (1930).
 121. SCHMID, E.: Metallwirtsch. **8**, 651 (1929); Z. Metallkde **21**, 72 (1928).

Zum Abschnitt II C:

122. GRAF, L.: Ann. Physik **1931**.

Zum Abschnitt II D und II E:

123. Bericht von E. SCHMID und G. WASSERMANN, Hdbch physik. u. techn. Mechan. **4**, 2, 319 (1931). Die dort angeführte Literatur wird hier nicht mehr zitiert.
 124. SACHS, G. u. J. WEERTS: Z. Physik **64**, 344 (1930).
 125. LANDOIT-BÖRNSTEIN: 2. Ergbd. **41**.
 126. BURGERS, W. G.: Z. Physik **67**, 606 (1931).
 127. DEHLINGER, U.: Z. Metallkde **23**, 147 (1931); Z. Krist. **65**, 615 (1927).
 128. BOAS, W. u. E. SCHMID: Z. techn. Physik **12**, 71 (1931).
 129. WEVER, F. u. W. E. SCHMID: Mitt. K. W. Inst. f. Eisenf. **11**, 109 (1929); Z. Metallkde **22**, 133 (1930).
 130. SCHMID, W. E.: Z. Techn. Physik **1931**.
 131. MASING, G. u. M. POLANYI: Erg. exakt. Naturwiss. **2**, 177 (1923).
 132. DEHLINGER, U.: Ann. Physik **2**, 49 (1929); Z. Metallkde **22**, 221 (1930).

133. TAMMANN, G.: Z. anorg. Chem. **185**, 1, (1930); Z. Metallkde **22**, 224 (1930).
134. VAN LIEMPT, J. A. M.: Z. anorg. Chem. **195**, 366 (1931).
135. KOSSEL, W.: Naturwiss. **18**, 901 (1930).
136. DEJMEK, J.: Z. Physik **65**, 139 (1930).
137. DEHLINGER, U.: Naturwiss. **17**, 545 (1929); Metallwirtsch. **10**, 26 (1931).
138. BURGERS, W. G.: Z. Physik **58**, 11 (1929).
139. AGTE, C. u. K. BECKER: Physik. Z. **32**, 65 (1931).
140. ALTHERTUM, H.: Physik. Z. **32**, 305 (1930).
141. KURDJUMOW, G. u. G. SACHS: Z. Physik **62**, 592 (1930).
142. HENGSTENBERG, J. u. G. MARK: Ebenda **61**, 435 (1930).
143. BRILL, N.: Ebenda **61**, 445 (1930).

Chemische Bindung und Quantenmechanik.

MAX BORN, Göttingen.

Mit 2 Abbildungen.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung	387
1. Polare und unpolare Valenzen	391
2. Valenz und Spin	394
3. Kombinatorik der Valenzen und Spinsummen	398
4. Eigenfunktionen und Spinzustand eines Atoms	402
5. Ansatz für Molekülbildung	407
6. Verhalten der Spingrößen bei Drehungen	411
7. Spininvarianten und Valenzschema	420
8. Das Wasserstoffmolekül	423
9. Die Bindungsenergien eines beliebigen Atomsystems	425
10. Beispiele für die Aufstellung und Lösung der Bindungsgleichungen	429
11. Kritische Betrachtungen	438

Einleitung.

Die Aufgabe der Zurückführung der chemischen Valenzen auf physikalische Kräfte stößt auf die Schwierigkeit, daß innerhalb der Chemie selbst der Begriff der Valenz seinen ursprünglichen klaren Charakter immer mehr verliert. Ursprünglich war er ja zweifellos so gemeint, daß das Bild der Valenzstriche oder, mechanisch gesprochen, von paarweise sich absättigenden „Kräften“ ernst genommen und in jedem Falle angewandt wurde. Schon die Existenz von Verbindungen, wo ein und dasselbe Atom mit wechselnder Wertigkeit auftritt, bedeutet eine Erschütterung dieser orthodoxen Auffassung. Dazu kam dann die Aufdeckung der Verschiedenartigkeit von polaren und nichtpolaren Bindungen, der Bedeutung der Koordinationszahl und schließlich die Erkenntnis, daß alle diese neuen Begriffsbildungen streng genommen nur in idealen Grenzfällen anwendbar sind, während sie sich im allgemeinen Falle überlagern und durchkreuzen. In der anorganischen Chemie ist so von der ursprünglichen Valenzidee kaum noch etwas übriggeblieben, in der organischen Chemie aber hat sie sich erhalten und bildet auch heute noch ein wichtiges Hilfsmittel der Forschung, wenn auch hier überall Mängel und Lücken in Erscheinung getreten sind. Man könnte sagen, daß die Valenzschemata das Knochenskelett sind, das von den lebendigen Geweben der Tatsachen ganz und gar umwachsen ist.

Die Physik hat zur Erklärung der chemischen Bindung wesentlich nur die elektrischen Kräfte zur Verfügung. Im Rahmen der klassischen Mechanik war es unmöglich, mit diesen den Hauptzug der chemischen Bindung, nämlich die paarweise Absättigung zu erklären. Im Grenzfall der polaren Verbindungen konnte aber wenigstens ein wesentlicher Anteil der chemischen Bindung erklärt werden; sind einmal Ionen gebildet (ein Prozeß, der in seinen Einzelheiten in die Quantenmechanik der Atome gehört), so ist ihre Anziehung in der Hauptsache nur noch ein elektrostatisches Phänomen.

Auf diese Weise ließ sich ein beträchtlicher Teil der anorganischen Chemie qualitativ und auch quantitativ (Gitterenergie) physikalisch deuten¹.

Viel schwerer war es, die nichtpolaren Bindungen, insbesondere die zwischen gleichartigen Atomen zu verstehen. Denn hier versagte die klassische Mechanik vollständig. HEITLER u. LONDON² gelang es, zu zeigen, daß in der neuen Quantenmechanik Kräfte vorhanden sind, die zu einer Anziehung gleichartiger Atome führen und auch den Charakter der Absättigung besitzen; bei ihnen kommt nicht das Herüberwechseln eines Elektrons von einem Atom zum anderen ins Spiel, sondern die Wechselwirkung zweier Elektronen, je eines von jedem Atom, ein Vorgang, den man sich als hin- und hergehenden „Austausch“ der beiden Elektronen anschaulich vorstellen kann.

Ursprünglich wurde diese Theorie am Wasserstoffmolekül entwickelt, wo überhaupt nur ein Elektronenpaar vorhanden ist.

Die Weiterführung für Atome mit mehreren Elektronen stößt auf große mathematische Komplikationen und erfordert so abstraktes Rüstzeug wie Gruppen- und Invariantentheorie. Mit Hilfe solcher Methoden gelang es LONDON³ die Absättigung der Valenzelektronenpaare quantenmechanisch zu deuten, und kurz darauf stellte HEITLER⁴ für die Bindungsenergie zweier beliebiger Atome eine Näherungsformel auf,

¹ Eine Übersicht über den heutigen Stand dieses Teils der anorganischen Chemie findet man bei A. E. v. ARKEL und J. H. DE BOER, Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung (deutsch von L. und W. KLEMM, Leipzig 1931), sowie in den Abhandlungen von V. M. GOLDSCHMIDT, zusammengefaßt in dem Bericht „Kristallchemie“, Fortschritte der Mineralogie, Kristallographie u. Petrographie, 15, 73 (1931).

² HEITLER, W. u. F. LONDON: Z. Physik 44, 455 (1927).

³ F. LONDON, Z. Physik 46, 455, (1927); die allgemeinen Betrachtungen dieser Arbeit werden in einer späteren durch energetische Rechnungen ergänzt, ebenda 50, 24, 1928.

⁴ HEITLER, W.: Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. 1927, 368 und Z. Physik. 47, 835 (1928). Vgl. auch die zusammenfassende Darstellung in Physik. Z. 31, 185 (1930). — Die Erkenntnis, daß zwei Elektronen mit antiparallelem Spin in einem Atom keinen Beitrag zur chemischen Bindung liefern, wurde zuerst an dem Atompaar $HeHe$ (loc. cit., Anm. 2) und HeH (in dem soeben zit. Bericht Physik. Z. 31) gewonnen.

die genau den Vorstellungen der Valenzchemie entsprach: Man erhält eine Reihe verschiedener Zustände, bei denen ein, zwei oder mehr Paare von Elektronen sich absättigen, bis alle Valenzelektronen des einen Atoms verbraucht sind¹. Bis hierhin schien alles recht gut zu gehen, aber dann verhinderten die mathematischen Schwierigkeiten jeden Fortschritt zu allgemeinen Sätzen. Es wurden eine ganze Reihe von Einzelfällen² behandelt und dabei mehr oder weniger enge Analogien zu den chemischen Verhältnissen gefunden³. Auch ließ sich mit Hilfe der Übertragung einer von SLATER⁴ für Atomstrukturen ausgearbeiteten Methode durch den Verfasser⁵ die Anwendung der Gruppentheorie bis zu einem gewissen Grade umgehen. Nach diesem Verfahren konnten HEITLER u. RUMER⁶ eine Reihe von komplizierteren Verbindungen von dem Standpunkt der HEITLER-LONDONSchen Theorie aus diskutieren.

Gegen diese Arbeitsrichtung wurde nun der Vorwurf erhoben, daß das ganze Näherungsverfahren viel zu grob sei. Es geht aus von den Atomen in großem Abstand und beschränkt sich auf die Störung nullter Ordnung (auch säkulare Störung genannt). In der fertigen Verbindung aber sind die Atome eng benachbart und es ist keineswegs evident, ja sogar unter Umständen durch Beispiele widerlegt, daß der im großen Abstand stabilste Quantenzustand des Systems auch bei kleinerem Abstand der stabilste ist. Von diesem Gesichtspunkt aus haben besonders HERZBERG u. HUND⁷ versucht, den Molekülen in umgekehrter Richtung zu Leibe zu gehen, indem sie die Kerne zunächst zusammenfallen und dann auseinanderrücken ließen. Die so entstehenden Molekülzustände lassen sich dann durch Kontinuitätsbetrachtungen den Zuständen bei großem Kernabstand zuordnen und man kann so ein Urteil gewinnen, ob bei der Annäherung die Energien zweier Zustände ihre Reihenfolge vertauschen oder nicht. Die Durchführung dieses Ge-

¹ Eine eigenartige Darstellung dieser Theorie, die in einer neuen Ableitung der HEITLERSchen Formel gipfelt, gab P. A. M. DIRAC, Proc. Roy. Soc. A, **123**, 714 (1929).

² Von diesen erwähnen wir die genaueren quantitativen Berechnungen des H_2 -Moleküls im Grundzustand von SUGIURA, Y.: Z. Physik **45**, 484 (1927); WANG, S. C.: Physik. Z. **28**, 663 (1927); Physic. Rev. **31**, 579 (1928); im angeregten Zustand von HYLLERAAS, E.: Z. Physik **51**, 150 (1928). — Ferner eine Arbeit von M. DELBRÜCK über das Li_2 -Molekül (Ann. d. Phys. [5] **5**, 36 [1930]), von der noch später die Rede sein wird, und von N. ROSEN über das Na_2 -Molekül (Phys. Rev. **38**, 255, 1931).

³ Wir nennen hier vor allem die Arbeit von LONDON (Z. Elektrochem. **35**, 552 [1929]); kurz dargestellt in der SOMMERFELD-Festschrift 1928 (Hürzel), in der das Problem dreier einwertiger Atome behandelt und der Begriff der Aktivierungswärme diskutiert wird.

⁴ SLATER, J. C.: Physic. Rev. **34**, 1293 (1929).

⁵ BORN, M.: Z. Physik **64**, 729 (1930).

⁶ HEITLER, W. u. G. RUMER: Z. Physik **68**, 12 (1931).

⁷ HERZBERG, G.: Z. Physik **57**, 601 (1929). — HUND, F.: Zusammenfassende Darstellung in den Erg. exakt. Naturwiss. **8**, 147 (1929).

dankens ist zweifellos von größtem Wert, aber er führt unweigerlich dazu, daß sich die physikalische Betrachtung der chemischen Bindung in unzählige Einzelaufgaben auflöst, und daß jede Verbindung dabei eine gesonderte Betrachtung erfordert und allgemeine Regeln nur in geringem Maße zu erwarten sind.

Vermutlich entspricht diese Lage der theoretischen Betrachtung recht gut der empirischen Situation. Wir haben ja oben betont, daß besonders in der anorganischen Chemie allgemeine Gesetzmäßigkeiten immer mehr zerfließen und jedes Molekül eine individuelle Behandlung erfordert. Aber schließlich schimmert doch durch alles, besonders im Bereich der organischen Substanzen, das Skelett der Valenzstriche noch deutlich genug hindurch; sollte es daher nicht auch im Bereich der Theorie möglich sein, Formeln anzugeben, die diesem Valenzschema exakt entsprechen und auch hier als Skelett den unbestimmten und schwankenden Einzelfällen einen Halt geben? Die folgende kurze Darstellung der quantenmechanischen Valenztheorie hat zum Hauptziel zu zeigen, daß neuerlich ein solches Äquivalent der Valenzstrichchemie im engen Anschluß an die HEITLER-LONDONSche Theorie entdeckt worden ist.

Angeregt durch einen Bericht, den HEITLER im Göttinger Seminar über seine gemeinsam mit RUMER verfaßte oben erwähnte Arbeit erstattete, hat HERMANN WEYL¹ den tieferen Zusammenhang der von diesen benutzten Rechenmethoden mit allgemeinen Sätzen der Gruppen- und Invariantentheorie und ihre unmittelbare Beziehung zum Schema der Valenzstriche der Chemie gefunden.

WEYL sieht wohl diese Ergebnisse als recht unbeträchtliche Abfälle seiner großen gruppentheoretischen Arbeiten an, und er hat sie auch in unscheinbarer, durch ihre Knappheit schwer verständlicher Form veröffentlicht. Für uns Physiker und Chemiker aber sind sie so wichtig, daß es angemessen erscheint, wenigstens die Ergebnisse in leicht verständlicher Form darzustellen. Die Beweise allerdings eignen sich nicht hierfür, denn die völlige Vermeidung der „Gruppenpest“, die SLATER und der Verfasser angestrebt hatten, hat sich nicht erreichen lassen². Aber hiermit kann sich der Praktiker wohl abfinden, wenn nur die Begriffe und Rechenmethoden in verständlicher und handlicher Form dargeboten werden: so wie der Chemiker nach fertigen Regeln und Rezepten experimentiert, wird er auch bereit sein, nach fertigen Regeln zu rechnen. Aber darüber hinaus wollen wir uns angelegen sein lassen, klar herauszuarbeiten, welches physikalische Bild dem Schema der Valenzstriche ent-

¹ WEYL, H.: Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. 1930, 285 und 1931, 33.

² Für den Physiker ist es als Fortschritt zu buchen, daß ein Zurückgreifen auf die schwierigen Arbeiten von FROBENIUS und SCHUR zur Theorie der „Darstellung“ von Gruppen nicht mehr nötig ist.

spricht und wie dieses in der mathematischen Formelsprache wiedergegeben wird. Denn hier hat sich etwas Überraschendes herausgestellt: schon vor mehr als 50 Jahren haben verschiedene Mathematiker¹ bemerkt, daß die Kombinatorik der Valenzen, die bei der Aufstellung der chemischen Formeln, insbesondere bei der Feststellung der möglichen Isomeren gebraucht wird, genau übereinstimmt mit dem rein mathematischen Gebiet der Invariantentheorie binärer Formen. In dem Bericht, den der Mathematiker STUDY in der Mathematischen Enzyklopädie (1905)² über diese Fragen erstattet, sagt er, diese Analogien hätten „zu der phantastischen Hoffnung Anlaß gegeben, die Chemie könne aus diesem Zweig der Algebra Gewinn ziehen“.

Es scheint so, daß die hierin ausgedrückte Ablehnung doch voreilig war, denn die binären Invarianten erweisen sich nach WEYL als das adäquate Werkzeug zur rechnerischen Behandlung der Valenzbindungen vom Standpunkt der HEITLER-LONDONSchen Theorie.

Es liegt uns aber fern zu behaupten, daß mit der Aufdeckung dieser Zusammenhänge das Valenzproblem in irgendeiner Hinsicht gelöst sei. Auch in der Theorie sieht man nur das Skelett der Valenzstriche hindurchschimmern, genau wie es im Bereich der Erfahrungen der Fall ist. Tatsächlich entspricht einem „reinen Valenzzustand“, der durch eine chemische Strukturformel symbolisch dargestellt wird, kein Zustand fester Energie; im Sinne der Quantenmechanik ist er nicht durch einen Eigenwert der Energie, sondern durch eine andere Größe charakterisiert. Energiezustände sind im allgemeinen Überlagerungen reiner Valenzzustände. Hierdurch wird das verschwommene Aussehen der chemischen Erfahrungen einigermaßen verständlich. Dazu kommt noch, daß sich die ganze Klassifikation nur auf große Kernabstände bezieht und bei der Annäherung der Atome beträchtlich verändert werden kann. Wie beträchtlich oder geringfügig diese Änderungen auch im Einzelfall sein mögen, eine Kenntnis der von WEYL gefundenen Zusammenhänge wird vielen erwünscht sein und soll durch folgende Ausführungen erleichtert werden.

1. Polare und unpolare Valenzen.

Im folgenden soll unter Valenzbildung derjenige Grenzfall verstanden werden, bei dem elektrische Polarität der sich vereinigenden Atome nicht in Frage kommt (wie bei H_2 , N_2 und den meisten organischen Bindungen); man unterscheidet diese Bindung häufig als homöopolar oder

¹ CAYLEY, A.: Phil. Mag. 13, 172 (1857); 18, 374 (1859); Collect. Math. Papers, 3, 242; 4, 112; 9, 427. — SYLVESTER, J. J.: Amer. J. Math. 1, 64 (1878). — CLIFFORD, W. K.: Ebenda 1, 126 (1878). — GORDAN, P. u. W. ALEXEJEW: Z. physik. Chem. 35, 610 (1900) und 36, 740 (1901).

² Artikel über chemische Atomistik in der Math. Enzyklopädie 5, 1, 389 (Anhang).

Atombindung von der heteropolaren oder Ionenbindung¹. Für die letztere Klasse hat sich die alte Hypothese von BERZELIUS², nach der die chemischen Kräfte auf elektrostatischen Anziehungen und Abstoßungen beruhen sollen, wieder beleben lassen; LEWIS u. KOSSEL³ nahmen an, daß als Primärprozeß ein Elektronenaustausch stattfindet, der die Atome in Ionen verwandelt, und daß dann diese unter der Wirkung der elektrostatischen COULOMBSchen Kräfte sich entsprechend den Ionenradien zu stabilen Konfigurationen gruppieren. Damit konnte KOSSEL viele Tatsachen der anorganischen Chemie, insbesondere im Gebiet der Komplexverbindungen, verständlich machen; auch ließen sich quantitative Berechnungen von Bindungsenergien; besonders an Kristallgittern von Salzen⁴ durchführen, indem man die primitive Vorstellung des festen Ionenradius durch eine geeignete Abstoßungskraft ersetzte. In dieser Klasse der polaren Bindungen hat der chemische Valenzbegriff eine einfache physikalische Bedeutung: die Valenz ist gleich der Anzahl übergegangener Elektronen, also gleich der wirksamen Ionenladung. Aber diese „Elektrovalenz“ besitzt nicht die Eigenschaft, die man durch das Wort „Absättigung“ ausdrückt: ein einwertiges positives Ion bindet nicht unter allen Umständen genau ein negatives, sondern ist häufig mit

¹ Die Bezeichnungen homöo- und heteropolar stammen von R. ABEGG: *Z. anorg. u. allg. Chem.* **50**, 309, 310 [1906]; die schärferen Begriffe Atom- und Ionenbindung von J. FRANCK. Der polare oder nicht polare Charakter des fertigen Moleküls, der hauptsächlich nach der Größe des elektrischen Dipolmoments beurteilt wird, ist nämlich für den Typus der Bindung nicht ausschlaggebend. Nach FRANCK (vgl. *Naturwiss.* **19**, 217 [1931]) hat vielmehr als Kriterium der Charakter der Zerfallsprodukte bei adiabatischer Trennung zu gelten. Sind es Ionen, so hat man polare, oder genauer Ionenbindung; sind es neutrale Atome, so hat man eine unpolare oder Atombindung. Experimentell läßt sich die adiabatische Trennung nicht streng verwirklichen, wohl aber näherungsweise durch immer stärkere Schwingungen. Diese geben ein Bandensystem mit Konvergenzgrenze, die der Dissoziation entspricht. Aus dem Vergleich der Lage dieser Grenze mit den Anregungs- und Ionisationspotentialen der Atome läßt sich in den meisten Fällen der Charakter der Dissoziationsprodukte (angeregte oder unangeregte Atome bzw. Ionen) eindeutig erschließen. Nach diesem Kriterium liegen z. B. bei den Silberhalogeniden und den Halogenwasserstoffen Atombindungen vor, obwohl die Moleküle stark polaren Charakter haben.

² Siehe darüber KOSSEL, W.: *Naturwiss.* **7**, 339 (1919).

³ KOSSEL, W.: *Ann. d. Physik* (4) **49**, 229 (1916) und die Monographie: *Valenzkräfte und Röntgenspektren*. Berlin 1924. — LEWIS, G. N. u. a.: *J. amer. chem. Soc.* **38**, 762 (1916). Zusammenfassende Darstellung in der Monographie: *Die Valenz und der Bau der Atome und Moleküle*. Braunschweig 1927.

⁴ BORN, M. u. A. LANDÉ: *Verh. dtsch. physik. Ges.* **20**, 210 (1918). — BORN, M.: *Ebenda* **21**, 533 (1919) und *Atomtheorie des festen Zustandes* (2. Aufl. der *Dynamik des Kristallgitters*). Teubner 1923; Abdruck des Artikels 25 in der *Math. Enzyklopädie V*, **3**, 529; in leicht faßlicher Form in: *Aufbau der Materie*, 2. Aufl. Berlin: Julius Springer 1922, und auch in: *Probleme der Atomdynamik*. Berlin: Julius Springer 1926.

mehreren Nachbarionen in gleicher Wechselwirkung. So hat im Steinsalzkrystall jedes Na^+ -Ion sechs gleichwertige Nachbarn Cl^- , und in Komplexmolekülen ist ein zentrales Ion oft von mehr Nachbarionen umgeben als seiner Ladung entspricht. Die Zahl der Nachbarn, die noch von den Ionenradien der Partner abhängt, heißt nach WERNER¹ Koordinationszahl; sie ist für die Chemie der polaren Bindung mindestens ebenso wichtig wie die Elektrovalenz.

Von dieser Art von Valenz soll im folgenden nicht die Rede sein, sondern von jenen Bindungstypen, bei denen gleichzeitig zwei Eigenschaften ausgeprägt vorhanden sind: Fehlende Polarität der Partner (am extremsten bei völliger Gleichheit der Partner, wie bei $H-H$ usw.) und Absättigung der Valenzen (Nichtexistenz von H_3 und ähnliche). In Wirklichkeit gibt es Übergänge zwischen streng polaren und streng unpolaren Bindungen; von ihrer Deutung wird am Schluß einiges gesagt werden, vorläufig aber sei angenommen, daß wir es mit dem rein unpolaren Grenzfall zu tun haben. Wir sagen von jetzt an einfach „Valenz“, wenn wir unpolare Valenz meinen.

Hier versagt offenbar die einfache elektrostatische Deutung. Andererseits aber liegt empirisch ein klarer Zusammenhang vor zwischen der Zahl der chemischen (unpolaren) Valenzen der Atome und der Anzahl der Leuchtelektronen, d. h. derjenigen äußeren, locker gebundenen Elektronen, die das Linienspektrum der Atome erzeugen; wir werden diesen Zusammenhang nachher genauer betrachten. Jedenfalls schien es zweifellos, daß jeder Valenz eines Atoms ein Elektron entspricht. LEWIS² hat dann die chemischen Tatsachen daraufhin durchmustert, ob man jeder Valenzabsättigung zwischen zwei Atomen A und B gerade ein Paar locker gebundene Elektronen, je eines von A und von B , zuordnen kann, und hat ein gewaltiges, überzeugendes Material für diese Annahme beigebracht, neben dem ein paar Ausnahmen kaum ins Gewicht fallen. Man kann daher mit Sicherheit sagen:

Jeder Valenzabsättigung entspricht ein Paar von Elektronen, je eines aus jedem Atom.

Die Fragen, die nunmehr die Physik zu beantworten hat, sind diese:

Wie kommt durch Zusammenwirken zweier Elektronen eine Anziehungskraft zwischen den Atomen zustande? Warum mischt sich in das Spiel dieser beiden Elektronen kein drittes Elektron ein?

Die klassische Theorie hat hierauf keine Antwort. Sie ist vor allem gegenüber dem Absättigungsphänomen der Elektronenpaare ganz hilflos. Die Quantenmechanik aber, die den Anspruch erhebt, alle Vorgänge in den äußeren Elektronenhüllen der Atome richtig darzustellen, muß auch den Vorgang der Vereinigung von Atomen zum Molekül erfassen können.

¹ WERNER, A.: Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. Sammlung Wissenschaft (Vieweg) 8.

² loc. cit. S. 392, Anm. 3.

Die Paarung der Elektronen ist dabei nichts vollkommen Neues, sondern tritt bereits in der Theorie der Atomstrukturen und des periodischen Systems der Elemente zutage, das von der Zahl z regiert wird. Das physikalische Urphänomen ist dabei der Spin des Elektrons, der *zwei*er Werte fähig ist. Mit diesem haben wir uns daher zunächst zu beschäftigen.

2. Valenz und Spin.

Der Zustand eines einzelnen, an einen Kern gebundenen Elektrons (z. B. beim H -Atom, He^+ -Ion usw.) läßt sich durch vier Quantenzahlen beschreiben¹. Drei davon beziehen sich auf die Bahn, die vierte auf den Eigendrehimpuls oder „Spin“, wie man heute allgemein sagt. Wir wollen diese Quantenzahlen und ihre möglichen Werte aufzählen: Die Hauptquantenzahl n bestimmt die Dimensionen der Elektronenbewegung. In der anschaulichen BOHRschen Beschreibung der Bahnen gibt n die große Achse der Ellipse; in der Wellenmechanik bestimmt n die Anzahl der radialen Knotenflächen der SCHRÖDINGERSchen Schwingungsfunktion ψ . Für uns kommt es nur darauf an, daß n die Werte

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

durchläuft.

Die zweite Quantenzahl l ist der Drehimpuls der Elektronenbewegung um den Kern (in Einheiten $\frac{\hbar}{2\pi}$) und nimmt bei festem n die n Werte

$$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$$

an. Die entsprechenden Zustände werden üblicherweise als s -, p -, d - ...-Zustand bezeichnet.

Die dritte Quantenzahl m ist die Komponente des Drehimpulses in einer bestimmten Raumrichtung (in der man sich etwa ein Magnetfeld denken mag) und hat die $2l + 1$ Werte

$$m = -l, -l + 1, \dots, l - 1, l.$$

Endlich wird dem Eigendrehimpuls des Elektrons eine *fest*e Quantenzahl $s = \frac{1}{2}$, kurz der „Spin“ genannt, zugeordnet²; indem man sie zu dem Bahndrehimpuls l „vektoriell“ addiert, d. h. zum Gesamtdrehimpuls $j = l + \frac{1}{2}, l - \frac{1}{2}$ zusammensetzt, wird die Anzahl aller Zustände bei

¹ Zur Einführung in die Quantentheorie der Atome sei empfohlen: SOMMERFELD, A.: Atombau und Spektrallinien. 4. Aufl. 1924. Ergänzungsband 1929 (Vieweg).

² Die Existenz dieser Quantenzahl s wurde von PAULI aus spektroskopischen Tatsachen (Dublettstruktur der Alkalispektren) erschlossen (zunächst als „Zweideutigkeit“ der Eigenschaften des Leuchtelektrons bezeichnet. Z. Physik **31**, 373 [1925]). Die Deutung als Eigendrehimpuls und damit verbundenem magnetischem Moment wurde von G. E. UHLENBECK u. S. GOUDSMIT (Naturwiss. **13**, 953 [1925]; Nature [Lond.] **117**, 264 [1926]) gegeben.

festem n , l gerade verdoppelt. Statt n , l , j , m kann man auch n , l , m und die Komponente σ von s in einer festen Raumrichtung benutzen, die die Werte

$$\sigma = \pm \frac{1}{2}$$

annimmt. Addiert man sie zu dem m -Wert, so erhält man die Komponente von j . Im ganzen bekommt man so genau dieselbe Mannigfaltigkeit von Zuständen. Die Energie E hängt in erster Näherung, d. h. bei Berücksichtigung der COULOMBSchen Kernanziehung allein, nur von n ab; man hat dann den Term der BALMERSchen Serie $E = -\frac{R h}{n^2}$. Bei genauerer Rechnung (Anwendung der relativistischen Mechanik und Berücksichtigung der magnetischen Kräfte) kommen von l und j abhängige Zusatzglieder hinzu, die eine Feinstruktur, die „Multiplizität“ der Terme bedingen. Von m hängt die Energie eines Atoms im feldfreien Raume nicht ab; das bedeutet anschaulich die Unbestimmtheit der Richtung des Gesamtdrehmomentes. Man spricht in diesem Falle von Entartung, und zwar hier von Richtungsentartung; es ist bekannt, wie man diese anschaulich deuten kann als verschiedene Einstellungen des Impulsvektors l gegen die Richtung eines unendlich schwachen äußeren Feldes, jede Einstellung mit einem bestimmten Wert m der Komponente von l in der Feldrichtung. Wellenmechanisch gehören zu den $2l+1$ Werten von m ebenso viele linear unabhängige Wellenfunktionen ψ bei derselben Energie.

Laufen mehrere Elektronen um den Kern, so kann man jedem ein eigenes System von Quantenzahlen zuordnen; z. B. zwei Elektronen im äußeren Feld n_1, l_1, m_1, σ_1 und n_2, l_2, m_2, σ_2 . Allerdings hat diese Zuordnung einen physikalisch anschaulichen Sinn nur, wenn die Koppelung zwischen den Elektronen schwach ist, die einzelnen Bewegungen sich also nur wenig stören. Für die Abzählung und Beschreibung der möglichen Zustände sind sie aber unter allen Umständen brauchbar.

Man würde nun viel zu viele Zustände bekommen, wenn man den Quantenzahlen aller Elektronen alle zulässigen (oben angegebenen) Werte erteilte. Hier greift das „PAULISCHE Verbot“¹ ein, auf dessen wellenmechanischen Sinn wir noch zurückkommen; es besagt zweierlei:

Für irgend zwei Elektronen haben niemals alle vier Quantenzahlen entsprechend gleiche Zahlenwerte, und zwei Reihenfolgen von Quantenzahlen, die durch Vertauschung der vier Quantenzahlen eines Elektrons mit denen eines anderen auseinander hervorgehen, bedeuten nur einen einzigen Zustand.

Diese Regel genügt, um den Bau des periodischen Systems der Elemente und die Struktur der Termspektren verständlich zu machen. Wir

¹ PAULI, W.: Z. Physik 31, 765 (1925), implizite bei STONER, E. C.: Philosophic. Mag. 48, 719 (1924).

brauchen für das Folgende nur einige wenige Angaben, die wir hier zusammenstellen.

Die übliche Ordnung der Spektren beruht auf folgendem Prinzip: Man setzt die l -Werte der einzelnen Elektronen „vektoriell“ zusammen, d. h. man bildet aus l_1 und l_2 die Zahlen

$$l = |l_1 - l_2|, |l_1 - l_2| + 1, \dots \quad l_1 + l_2 - 1, l_1 + l_2.$$

Diese stellen dann bei ganz lockerer Koppelung tatsächlich die möglichen Werte des resultierenden Bahndrehimpulses dar und können in jedem Falle zur Kennzeichnung der möglichen Zustände des Zweielektronensystems gebraucht werden. Durch sukzessive Zusammensetzung erhält man so die Resultierende L aller Bahndrehimpulse mit einem bestimmten Wertevorrat positiver Zahlen (die größte bei N Elektronen ist $l_1 + l_2 + \dots + l_N$). Man bezeichnet die Zustände $L = 0, 1, 2, \dots$ auch als S -, P -, D -...-Terme des ganzen Atoms.

Ebenso setzt man die Spins der einzelnen Elektronen, sämtlich Vektoren der Länge $\frac{1}{2}$, zu einem resultierenden Spin s zusammen. Ist die Anzahl N der Elektronen gerade, so sind die möglichen s -Werte offenbar $0, 1, 2, \dots$; ist N ungerade, so sind sie $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$. Man hat dann schließlich L und s vektoriell zusammzusetzen zu einer Resultante J , dem Gesamtdrehimpuls des Atoms, mit den Werten

$$J = |L - s|, \dots, (L + s),$$

deren Anzahl

$$\text{für } L < s \text{ gleich } 2L + 1, \text{ für } L \geq s \text{ gleich } 2s + 1$$

ist.

Ein durch s charakterisierter Term spaltet also maximal (bei hinreichend großem L) in $2s + 1$ Einzelterme auf; man bezeichnet $r = 2s + 1$ als die Multiplizität und nennt z. B.

$$L = 0, r = 1 \text{ einen Singlett } S\text{-Term, } {}^1S$$

$$L = 1, r = 3 \text{ einen Triplett } P\text{-Term, } {}^3P \text{ usw.}$$

Wir wollen im folgenden statt s oder r lieber die *Anzahl der Elektronen mit nicht kompensiertem Spin* oder kurz die *Spinsumme*¹

$$a = 2s = r - 1$$

gebrauchen, mit den Werten

$$N \text{ gerade: } a = 0, 2, 4, \dots$$

$$N \text{ ungerade: } a = 1, 3, 5, \dots$$

¹ Zu der im folgenden gebrauchten Bezeichnung sei bemerkt, daß systematisch die Gesamtzahl der Elektronen des Atoms A mit a bezeichnet werden sollte. (Die von B mit b usw.) Die Anzahl der Valenzelektronen mit nicht kompensiertem Spin wäre dann v_a zu nennen. Da aber im Text überhaupt nur von den Valenzelektronen die Rede sein wird, so haben wir zur Vermeidung eines Bezeichnungswechsels statt v_a überall einfach a geschrieben.

Wir gehen darauf aus, zu zeigen, daß diese Spinsumme mit der chemischen (unpolaren) Valenz übereinstimmt. Dieser Gedanke drängt sich auf, wenn man die tatsächlichen Werte von a an Hand einer Tabelle des spektroskopischen Charakters der Atome mit den chemischen Forderungen vergleicht. Wir wollen dies nur an den einfachsten Fällen erläutern, nämlich an den Elementen der ersten beiden Perioden.

Für das H -Atom mit seinem einen Elektron ist $s = \frac{1}{2}$, also $a = 1$; beim He -Atom aber hat man im Grundzustand 2 Elektronen im s -Zustand mit entgegengesetzten Spins, also $a = 0$. Das entspricht genau der chemischen Wertigkeit.

In der zweiten Reihe des periodischen Systems, d. h. bei den 8 Elementen von Li bis A , bleibt eine innere heliumartige Gruppe von 2 Elektronen, die K -Schale mit $n = 1$, die zum Spin s bzw. zu a nichts beiträgt; an sie lagern sich der Reihe nach 8 neue Elektronen mit $n = 2$, die die L -Schale bilden, und zwar die ersten beiden, bei Li und Be , mit $l = 0$ (s -Elektronen), die 6 übrigen mit $l = 1$ (p -Elektronen). Die a -Werte sind

Li	Be	B	C	N	O	F	A
$a = 1$	0	1	2	3	2	1	0

Wir wollen uns klar machen, wie das Maximum $a = 3$ beim Stickstoff entsteht. Das N -Atom hat nach obigem 3 p -Elektronen; jedes von diesen hat also $l = 1$. Wenn nun $a = 3$ ist, also alle Spins parallel stehen, gibt es auch die Spinkomponente

$$\sigma = \frac{3}{2} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2},$$

die nur durch gleiche Werte $\frac{1}{2}$ der Einzelspins entstehen kann. Wenn nun n, l, σ für die 3 Elektronen gleich sind, müssen die m -Werte verschieden sein, $m = 1, 0, -1$. Gehen wir jetzt zum O -Atom über, so kommt 1 Elektron hinzu. Nunmehr ist die Annahme von vier gleichen σ -Werten der Elektronen mit dem PAULI-Prinzip nicht mehr vereinbar, also wird der Höchstwert der Komponente des Gesamtspins

$$\sigma = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 1,$$

dieser selbst hat demnach den Wert $s = 1$, und man erhält $a = 2$. Geht man weiter zu F und A , muß jedesmal a um 1 fallen bis zu Null, die bei der abgeschlossenen Schale erreicht ist.

Stimmen nun die a -Werte der Tabelle mit den chemischen Valenzen der Atome überein?

Bei dem Vergleich ist darauf zu achten, daß einige der Atome, vor allem Li , aber auch Be und B , vornehmlich polare Verbindungen eingehen¹. Es kommt also hauptsächlich die Reihe C, N, O, F, A in Be-

¹ Es gibt aber auch Fälle, wo diese Atome richtige homöopolare Bindungen eingehen. Theoretisch ist ein solcher Fall, die Bildung von Li_2 , von DELBRÜCK behandelt (Anm. 2, S. 389).

tracht, und hier stimmen die a -Werte tatsächlich mit den unpolaren Valenzzahlen, ausgenommen beim Kohlenstoff, der doch 4-wertig ist!

Aber dieser Widerspruch ist leicht zu beheben; denn die obigen a -Werte beziehen sich auf den Grundzustand des Atoms, und es ist nicht gesagt, daß es in Verbindungen im Grundzustande bleibt. Gerade im Falle des C-Atoms gibt es vermutlich einen angeregten Zustand mit ziemlich kleiner Energiedifferenz gegen den Grundzustand; eines der s -Elektronen wird in ein p -Elektron verwandelt (sein l geht von 0 auf 1). Man hat tatsächlich durch spektroskopische Untersuchung, besonders der Molekülbanden, wahrscheinlich machen können, daß dieser Fall hier vorliegt. Dabei klappt der Spin eines Elektrons um, der Gesamtspin s wächst um $\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$, also a um 2; mithin geht der Wert von a bei C von 2 auf 4, wie es sein muß¹.

Dieser Einwand gegen unsere, vorläufig hypothetische Gleichsetzung von Spinsumme und chemischer Valenz ist also nicht sehr schwerwiegend. Viel tiefer geht eine andere Schwierigkeit, die die Kombinatorik der Spinaddition einerseits, der Valenzzusammensetzung andererseits betrifft. Dieser wollen wir uns jetzt zuwenden.

3. Kombinatorik der Valenzen und der Spinsummen.

Wenn zwei oder mehr Atome zu einer unpolaren Verbindung zusammentreten, werden nach den Vorstellungen der Chemie eine oder mehrere Valenzen „abgesättigt“. Unsere Hypothese, daß die freien

¹ Wir wollen den Text hier noch durch eine Tabelle für die Grundterme einiger Atome ergänzen:

1. S-Term ($L = 0$):

$2s + 1 =$		1	2	4	5
<i>He</i>			<i>H</i>		
<i>Ne</i>	<i>Be</i>		<i>Li</i>	<i>N</i>	C (angeregt)*
<i>A</i>	<i>Mg</i>		<i>Na</i>	<i>P</i>	
<i>Kr</i>	<i>Ca</i> <i>Zn</i>		<i>K</i> <i>Cu</i>	<i>As</i>	
<i>X</i> <i>Pd</i>	<i>Sr</i> <i>Cd</i>		<i>Rb</i> <i>Ag</i>	<i>Sb</i>	
<i>Em</i>	<i>Ba</i> <i>Hg</i>		<i>Cs</i> <i>Au</i>	<i>Bi</i>	

* Siehe hierzu HEITLER, W. u. G. HERZBERG: Z. Physik 53, 52 (1929):

2. P-Term ($L = 1$):

$2s + 1 =$		2	3
<i>B</i>	<i>F</i>		<i>C</i> <i>O</i>
<i>Al</i>	<i>Cl</i>		<i>Si</i> <i>S</i>
<i>Ga</i>	<i>Br</i>		<i>Ge</i> <i>Se</i>
<i>In</i>	<i>I</i>		<i>Sn</i> <i>Te</i>
<i>Tl</i>			<i>Pb</i> <i>Po</i>

Valenzen des Atoms durch die Spinsumme dargestellt werden, erlaubt nun offenbar in einfachster Weise, diese Absättigung zu deuten¹:

Einer abgesättigten Bindung zwischen den Atomen A und B entspricht ein Paar von Elektronen, eines von A und eines von B , die sich antiparallel einstellen. Der Gesamtspin des Moleküls nimmt dabei gegen den der freien Atome um so viele Einheiten ab, als solche Elektronenpaare in Funktion treten.

Wir wollen dies zunächst am Beispiel zweier Atome A und B erläutern und die Mannigfaltigkeit der nach dieser Hypothese möglichen Bindungstypen mit den entsprechenden Valenzstrichschemata der Chemie vergleichen.

A habe etwa 3 Valenzelektronen, d. h. die Spinsumme $a=3$; für B sei etwa $b=2$. Dann bestehen folgende Möglichkeiten:

1. Alle Elektronen beider Atome haben parallele Spins; also ist die Spinsumme des Systems

$$v = a + b = 3 + 2 = 5.$$

2. Ein Elektron von A und eines von B stellen sich antiparallel, die übrigen parallel; dann sinkt die Spinsumme um 2 und hat den Wert

$$v = 3.$$

3. Zwei Elektronen von A und zwei von B stellen sich antiparallel; wieder sinkt die Spinsumme um 2:

$$v = 1.$$

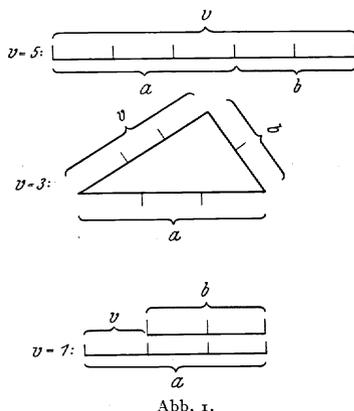
Man kann die drei Fälle auch so beschreiben, daß man sagt: die Spinsummen $a=3$, $b=2$ addieren sich vektoriell, wodurch die drei Fälle entstehen (s. Abb. 1).

Die so konstruierte Spinsumme v wird in konsequenter Verfolgung unseres Ansatzes als Valenz des Gesamtsystems (Moleküls) zu deuten sein.

Wir vergleichen nun diese Fälle mit denen der Valenzstrichchemie, die wir ebenfalls nach der Valenz des Moleküls ordnen. Dabei haben wir aber zu bedenken, daß hier unter „Molekül“ einfach das aus den Atomen A , B bestehende System gemeint ist, ganz ohne Rücksicht darauf, ob dieses ein wirkliches stabiles Molekül darstellt. So hat man folgende Fälle zu unterscheiden:



Getrennte Atome, alle fünf Valenzen frei.



¹ Diese wichtige Hypothese wurde zuerst von LONDON und HEITLER ausgesprochen. loc. cit. S. 388, Anm. 2, 3 und 4.

$$v = 3: \quad > A - B -$$

Einfache Bindung, drei Valenzen frei.

$$v = 1: \quad - A = B$$

Doppelbindung, eine Valenz frei.

Man erhält also genau dieselben Möglichkeiten, wie im Spinmodell. Und man kann sich leicht überzeugen, daß dies immer der Fall ist, wenn es sich um zwei Atome handelt.

Anders wird es, wenn wir mehrere Atome in Betracht ziehen, und zwar schon bei dem denkbar einfachsten Beispiel dreier 1-wertiger Atome:

$$A, a = 1; B, b = 1; C, c = 1.$$

Wir bilden zuerst die möglichen Spinsummen. Durch die Kombination von A, B erhält man die Werte:

$$v = 2, 0;$$

fügt man C hinzu, so wird durch vektorielle Addition

$$\text{aus } 2: 3, 1,$$

$$\text{aus } 0: 1.$$

Man erhält also die möglichen Werte:

$$v = 3, 1,$$

mit den Häufigkeiten

$$n_v = 1, 2.$$

Die Valenzstrichchemie liefert:

$$v = 3: A -, B -, C -$$

$$v = 1: \begin{cases} A -, B - C \\ B -, A - C \\ C -, A - B \end{cases}$$

Im Falle $v = 1$ hat man also 3 Valenzschemata, aber nur 2 Spinkonfigurationen.

Als weiteres Beispiel nehmen wir den Fall dreier Atome mit den Wertigkeiten 3, 2, 1:

$$A, a = 3; B, b = 2; C, c = 1.$$

Wir haben oben bei dem Beispiel zweier Atome bereits gesehen, daß bei der Kombination A, B die Werte 5, 3, 1 herauskommen; fügen wir also noch C vektoriell hinzu, so wird

$$\text{aus } 5: 6, 4$$

$$\text{aus } 3: 4, 2$$

$$\text{aus } 1: 2, 0;$$

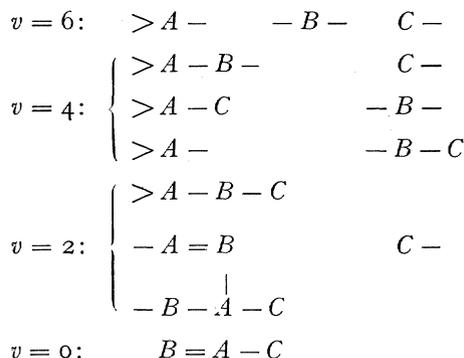
also bekommen wir

$$v = 6, 4, 2, 0,$$

mit den Häufigkeiten

$$n_v = 1, 2, 2, 1.$$

Wir vergleichen diese Fälle wieder mit denen der Valenzstrichchemie:



Man erhält also die resultierenden Valenzen $v=6, 4, 2, 0$, aber wieder mit abweichenden Häufigkeiten, nämlich:

$$1, 3, 3, 1.$$

Man könnte denken, daß diese Diskrepanz nur im Falle freier Valenzen des Gesamtsystems, nicht aber bei den die Chemie hauptsächlich interessierenden gesättigten Verbindungen ($v=0$) auftritt. Daß das nicht so ist, zeigt folgendes Beispiel:

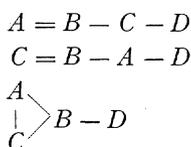
$$A, a=2; B, b=3; C, c=2; D, d=1.$$

Nach dem Vektormodell ergibt sich:

$$\begin{array}{l}
 v: \quad 0, \quad 2, \quad 4, \quad 6, \quad 8, \\
 n_v: \quad 2, \quad 5, \quad 5, \quad 3, \quad 1,
 \end{array}$$

also 2 Spinzustände für $v=0$.

Das Strichschema ergibt für $v=0$:



also 3 Valenzzustände. Hier haben wir also, chemisch gesprochen, einen typischen Fall von Strukturisomerie mit 3 Isomeren, denen aber nur 2 Spinanordnungen entsprechen.

Daraus geht deutlich hervor, daß von einer eindeutigen Korrespondenz zwischen Valenzschema und Spinkonfiguration keine Rede ist.

Die Hoffnung, in dem kombinatorischen Verhalten der Spins ein vollkommenes Abbild der Valenzverhältnisse zu finden, erfüllt sich also nicht, trotz des verheißungsvollen Erfolges dieser Idee bei den zweiatomigen Molekülen. Ist damit die Hypothese des engen Zusammenhanges von Spin und Valenz überhaupt ad absurdum geführt? Diese

Frage läßt sich von dem primitiven Standpunkt, den wir hier bei der Behandlung der Spins eingenommen haben, nicht beantworten; sie erfordert eine tiefere Analyse der Wechselwirkung von Atomen, der wir uns sogleich zuwenden werden. Eins aber läßt sich von vornherein sagen: Es ist etwas viel verlangt, daß die Molekülbildung, d. h. die Entstehung stabiler Gleichgewichtslagen voneinander nahe kommenden Atomen, allein vom Verhalten der Spinsummen, sonst aber von keinen anderen Eigenschaften der Elektronensysteme der Atome abhängen soll. Erfahrungsgemäß gibt ja auch das Valenzschema der Chemie nur ein rohes Bild der Bindungsmöglichkeiten, eine erste Orientierung, die der erfahrene Chemiker durch seine Kenntnisse von der „Stärke“ der Affinitäten mehr oder weniger bewußt ergänzt. Die theoretische Behandlung muß dieses quantitative Moment in den Vordergrund schieben: Sie hat die Energie der möglichen Zustände eines Atomsystems zu berechnen und danach das Zustandekommen und die Stabilität der Verbindungen zu beurteilen. Die Spins der Elektronen und ihre Kombinatorik spielen dabei in der Rechnung eine wesentliche Rolle; aber diese ist nicht *allein* ausschlaggebend, wie es der bisher hypothetisch eingeführte Ansatz „Spin gleich Valenz“ fordern würde.

4. Eigenfunktion und Spinzustand eines Atoms.

Bevor wir den Vorgang der Molekülbildung aus Atomen quantenmechanisch beschreiben können, müssen wir auf die quantenmechanische Darstellung des Aufbaues eines einzelnen Atoms aus Elektronen eingehen.

Für die drei Ortskoordinaten eines Elektrons x, y, z schreiben wir der Kürze halber nur einen Buchstaben x ; dazu kommt die Spinvariable, nämlich die Komponente σ des Spins in irgendeiner Raumrichtung, die der Werte $+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ fähig ist. Mehrere Elektronen eines Atoms werden durch Indizes unterschieden; die Bestimmungsstücke des ersten seien x_1, σ_1 , die des zweiten x_2, σ_2 usw.

In der Quantenmechanik wird ein bestimmter Zustand des Atoms durch eine Eigenfunktion $\psi(x_1, \sigma_1; x_2, \sigma_2; \dots)$ beschrieben, deren Quadrat die Wahrscheinlichkeit dafür angibt, das erste Elektron an der Stelle x_1 (d. h. x_1, y_1, z_1) mit dem Spin σ_1 , das zweite an der Stelle x_2 mit dem Spin σ_2 usw. vorzufinden.

Wir wollen nun die vereinfachende Annahme machen, daß die magnetischen Wechselwirkungen, die stets sehr klein sind, ganz vernachlässigt werden. Das hat zur Folge, daß die Funktion ψ in ein Produkt

$$\psi(x_1, \sigma_1; x_2, \sigma_2; \dots) = u(x_1, x_2, \dots) \varphi(\sigma_1, \sigma_2, \dots)$$

aufspaltet, dessen erster Faktor $u(x_1, x_2, \dots)$ nur von den Elektronenlagen abhängt und auf Grund der mechanischen Gesetze (der SCHRÖ-

DINGERSchen Wellengleichung) durch die elektrostatische Wechselwirkung allein bestimmt ist, während der zweite von den Spins abhängige Faktor zunächst ganz unbestimmt bleibt. Man könnte ihn ganz weglassen, wenn nicht ein entscheidender Umstand gerade diesem Faktor eine besondere Bedeutung verliehe: Die völlige Gleichheit und Nichtunterscheidbarkeit der Elektronen in Verbindung mit dem PAULISchen Prinzip, das wir in der speziellen Fassung des Verbotes gewisser Zustände schon oben gebraucht haben.

Die Energie des Atoms ist nämlich offenbar völlig symmetrisch in allen Elektronen, d. h. sie ist eine Funktion der Bestimmungsstücke $x_1, \sigma_1; x_2, \sigma_2; \dots$ (und der zugehörigen Impulse), die sich nicht ändert, wenn man diese irgendwie permutiert. Daraus folgt aber sofort, daß man aus jeder Eigenfunktion $\psi(x_1, \sigma_1; x_2, \sigma_2; \dots)$ eine neue, zum selben Eigenwert der Energie gehörige erhält, wenn man die Argumentsysteme $x_1, \sigma_1; x_2, \sigma_2; \dots$ einer beliebigen Permutation unterwirft (z. B. x_1, σ_1 mit x_2, σ_2 vertauscht). Es gibt also mehrere Eigenfunktionen zum selben Energiewert; man spricht von „Austauschentartung“. Aber die so entstehende Mannigfaltigkeit von Eigenfunktionen ist viel zu groß; man erhält die richtige, den spektroskopischen und anderen Erfahrungen entsprechende Beschränkung durch das PAULISche Prinzip, das in seiner allgemeinen wellenmechanischen Fassung aussagt: Jede Eigenfunktion ist in allen Elektronen antisymmetrisch¹, d. h. sobald man die Bestimmungsstücke eines Elektrons, etwa x_2, σ_2 , mit denen eines anderen, etwa x_1, σ_1 , vertauscht, soll ψ nur sein Vorzeichen wechseln.

¹ Das S. 395 ausgesprochene PAULISche „Verbot“ solcher Zustände, bei denen zwei Elektronen die gleichen Quadrupel von Quantenzahlen haben, folgt leicht daraus. Dazu denke man sich zunächst die Koppelung der Elektronen aufgehoben; dann hat eine Eigenfunktion des Systems die Form eines Produktes

$$\psi^0(x_1, \sigma_1; x_2, \sigma_2; \dots) = \psi_1(x_1, \sigma_1) \psi_2(x_2, \sigma_2) \dots$$

wo ψ_1, ψ_2, \dots die Eigenfunktionen der einzelnen Elektronen sind. Durch Permutation der Argumente entstehen daraus neue Eigenfunktionen zur selben Energie, z. B.

$$\psi^0(x_2, \sigma_2; x_1, \sigma_1; \dots) = \psi_1(x_2, \sigma_2) \psi_2(x_1, \sigma_1) \dots$$

Die einzige antisymmetrische Kombination dieser Funktionen ist die Determinante

$$\psi^0 = \begin{vmatrix} \psi_1(x_1, \sigma_1) & \psi_1(x_2, \sigma_2) & \dots & \dots \\ \psi_2(x_1, \sigma_1) & \psi_2(x_2, \sigma_2) & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}$$

Diese verschwindet aber identisch, sobald zu zwei Elektronen *dasselbe* Quadrupel von Quantenzahlen, d. h. dieselbe Eigenfunktion gehört (z. B. $\psi_1 = \psi_2$). Läßt man die Koppelungen wirken, so ändert sich nichts an dem Resultat: es gibt keine Eigenfunktion, die den nach PAULI verbotenen Zuständen durch stetigen Anschluß zugeordnet werden kann.

Trotz dieser Einschränkung der Möglichkeiten gibt es nun immer noch mehrere Eigenfunktionen zum selben Eigenwert. Man sieht dies schon am einfachsten Falle nur zweier Elektronen, also beim *He*-Atom. Hier gibt es offenbar zwei in toto antisymmetrische Eigenfunktionen:

$$\begin{aligned} \psi_1 &= u_1(x_1, x_2) \varphi_1(\sigma_1, \sigma_2) \begin{cases} u_1(x_1, x_2) = u_1(x_2, x_1), \text{ symmetrisch,} \\ \varphi_1(\sigma_1, \sigma_2) = -\varphi_1(\sigma_2, \sigma_1), \text{ antisymmetrisch;} \end{cases} \\ \psi_2 &= u_2(x_1, x_2) \varphi_2(\sigma_1, \sigma_2) \begin{cases} u_2(x_1, x_2) = -u_2(x_2, x_1), \text{ antisymmetrisch,} \\ \varphi_2(\sigma_1, \sigma_2) = \varphi_2(\sigma_2, \sigma_1), \text{ symmetrisch.} \end{cases} \end{aligned}$$

Veranschaulicht man den Spin durch einen Vektor der Länge $\frac{1}{2}$, wie wir es oben getan haben, so hat man bei zwei Elektronen genau zwei Fälle: Entgegengesetzt gerichtete Spins, also Gesamtspin $s=0$ ($a=0$), und parallel gerichtete Spins, also Gesamtspin $s=1$ ($a=2$). Diese müssen offenbar den Funktionen ψ_1 und ψ_2 entsprechen; wie ist die Zuordnung zu treffen? Hierzu bedenken wir, daß der Vektor $s=0$ nur eine Komponente $\sigma=0$ hat, der Vektor $s=1$ aber die drei möglichen Komponenten $\sigma=-1, 0, +1$. Dem stellen wir den Wertevorrat der Funktionen ψ_1, ψ_2 bei verschiedenen σ_1, σ_2 -Werten (also bei festgehaltenem u_1 bzw. u_2) gegenüber.

Betrachten wir zunächst ein Elektron mit seiner Spinfunktion $\varphi(\sigma)$; da $\sigma = \pm \frac{1}{2}$ ist, ist der Wertevorrat von $\varphi(\sigma)$ gegeben durch zwei kontinuierlich veränderliche Zahlen $\varphi\left(+\frac{1}{2}\right)$ und $\varphi\left(-\frac{1}{2}\right)$, wofür wir kurz φ_+ und φ_- schreiben wollen. Das Verhältnis $|\varphi_+|^2:|\varphi_-|^2$ bedeutet die relative Wahrscheinlichkeit, den Spin des Elektrons in einer vorgegebenen Richtung oder der entgegengesetzten zu finden. Man kann φ_+, φ_- als Komponenten eines Vektors in einer Ebene darstellen; jeder Punkt¹ dieser „Spinebene“ entspricht dann einem „Spinzustand“ des Systems im allgemeinsten Sinne der Quantenmechanik (ein solcher Spinzustand ist im allgemeinen kein „stationärer Zustand“, d. h. kein Zustand gegebener Energie). Wir werden immer wieder auf diese „Spinebene“ zurückzukommen haben.

Bei zwei Elektronen betrachten wir zunächst eine Spinfunktion $\varphi(\sigma_1, \sigma_2)$, die weder symmetrisch noch antisymmetrisch ist. Ihr Wertevorrat ist gegeben durch die Mannigfaltigkeit der vier Zahlen (wir schreiben wieder statt $\varphi\left(+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right)$ kurz φ_{+-} usw.):

$$\varphi_{++}, \varphi_{+-}, \varphi_{-+}, \varphi_{--};$$

¹ Normiert man die Wahrscheinlichkeiten auf 1, so haben allerdings nur die Punkte auf dem „Einheitskreise“ der Spinebene eine Bedeutung. Bequemer ist es, *alle* Punkte der Ebene zuzulassen, wobei dann die Punkte mit gleichem Verhältnis $|\varphi_+|^2:|\varphi_-|^2$ demselben physikalischen Zustand entsprechen.

die Verhältnisse der Quadrate ihrer Absolutbeträge geben die relativen Wahrscheinlichkeiten für die vier Kombinationen der Spinkomponenten in einer Raumrichtung. Man kann also jedem „Spinzustand“ einen Punkt im 4-dimensionalen Raum zuordnen.

Ist aber $\varphi(\sigma_1, \sigma_2)$ antisymmetrisch, so ist notwendigerweise $\varphi_{++} = 0$, $\varphi_{--} = 0$, $\varphi_{-+} = -\varphi_{+-}$, d. h. der Wertevorrat dieser Funktion wird durch die *eine* Variable φ_{+-} repräsentiert, darstellbar durch eine gerade Linie, und die Summe der Spinkomponenten ist $+\frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$. Ist $\varphi(\sigma_1, \sigma_2)$ symmetrisch, so gilt $\varphi_{+-} = \varphi_{-+}$, der Wertevorrat entspricht den drei Variablen φ_{++} , φ_{--} , φ_{+-} , darstellbar als 3-dimensionaler Raum, und zwar kann man die drei Koordinaten dieses Raumes durch Angabe der Summe der Spinkomponenten

$$\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1 \quad + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0 \quad \text{und} \quad -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} = -1$$

kennzeichnen. Hieraus geht eindeutig hervor, daß die Eigenfunktion ψ_1 mit dem antisymmetrischen Faktor $\varphi_1(\sigma_1, \sigma_2)$ zum Gesamtspin $s=0$ (also $a=0$) gehört, die Funktion ψ_2 mit dem symmetrischen Faktor $\varphi_2(\sigma_1, \sigma_2)$ aber zum Gesamtspin $s=1$ (also $a=2$).

Ganz Analoges gilt für beliebig viele Elektronen; es gibt zu einem Energiewert mehrere antisymmetrische Eigenfunktionen, nur sind diese nicht mehr einfache Produkte einer Funktion der $x_1, x_2 \dots$ und einer Funktion der $\sigma_1, \sigma_2 \dots$, sondern lineare Kombinationen von solchen. Die Aufstellung aller dieser erfordert einige kombinatorische bzw. gruppentheoretische Betrachtungen¹. Aber wir haben diese glücklicherweise gar nicht nötig. Denn wir hatten ja als Grundhypothese die Behauptung aufgestellt, daß nur die Elektronen mit nicht kompensiertem, parallelem Spin bei der Valenz mitwirken, alle Paarelektronen aber nicht. Daher wollen wir die letzteren vorläufig einfach weglassen — vorbehaltlich einer nachträglichen Untersuchung ihres Einflusses. Die Eigenfunktion $\psi(x_1, \sigma_1; x_2, \sigma_2; \dots)$ des Atoms soll also *nur* von den Valenzelektronen abhängen. Nun haben wir beim *He*-Atom gesehen, daß dem Fall paralleler Spins zweier Elektronen ein symmetrischer Faktor $\varphi(\sigma_1, \sigma_2)$ entspricht. So werden wir dazu geführt, daß auch bei mehreren Valenzelektronen die Funktion ψ die Form eines einfachen Produktes

$$\psi(x, \sigma_1; x_2, \sigma_2; \dots) = u(x_1, x_2 \dots) \varphi(\sigma_1, \sigma_2 \dots)$$

hat, wo $\varphi(\sigma_1, \sigma_2 \dots)$ eine symmetrische Funktion aller Argumente ist

¹ Diese Aufstellung ist in elementarer Weise von HUND (Symmetriecharaktere, Z. Physik 43, 788 [1927]) gegeben worden, eine gruppentheoretische Ableitung in WIGNER, E.: Gruppentheorie und ihre Anwendung auf die Quantenmechanik der Atomspektren. Sammlung Wissenschaft (Vieweg) 85, (1931) und WEYL, H.: Gruppentheorie und Quantenmechanik, 2. Aufl. 1931 (Hirzel).

(also u eine antisymmetrische). In der Tat ergibt sich so die richtige Anzahl von Spinkomponenten. Bezeichnen wir nämlich wie früher mit a die Anzahl der Valenzelektronen (also der Argumente in u bzw. φ), so ist der Gesamtspin $s = \frac{a}{2}$ und die Anzahl seiner Komponenten in einer festen Richtung $2s + 1 = a + 1$. Andererseits ist der Wertevorrat von $\varphi(\sigma_1, \sigma_2, \dots)$ gegeben durch die Menge der voneinander verschiedenen Zahlen

$$\varphi_{++++ \dots}, \varphi_{+++ -}, \dots,$$

(wo statt $\varphi\left(+\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \dots\right)$ kurz $\varphi_{+- \dots}$ geschrieben ist); dabei sind zunächst alle 2^a Verteilungen der Zeichen $+$ und $-$ auf die a Stellen zulässig. Da aber φ symmetrisch ist, geben immer diejenigen Verteilungen denselben Wert, die gleich viele $+$ -Zeichen (also auch $-$ -Zeichen) enthalten. Wir schreiben von jeder solchen Verteilung einen Repräsentanten hin, nämlich mit keinem, einem, zwei, \dots schließlich lauter $-$ -Zeichen:

$$\varphi_{++++ \dots}, \varphi_{-+++ \dots}, \varphi_{--++ \dots}, \dots$$

Ihre Anzahl ist offenbar $a + 1$, wie es sein muß. Wir merken uns, daß bei a Valenzelektronen der Spinzustand als Punkt in einem $(a + 1)$ -dimensionalen Spinraum dargestellt werden kann.

Für das Folgende nehmen wir nun an, das Atomproblem sei gelöst, d. h. wir kennen die Eigenfunktion des Grundzustandes $u(x_1, x_2, \dots)$ für jedes der in Betracht kommenden Atome, soweit sie von den a Valenzelektronen des Atoms abhängt (die Wirkung der übrigen Elektronen werde etwa als „Abschirmung“ der Kernladung bei der Berechnung der u in Ansatz gebracht). Für diese antisymmetrische Funktion $u(x_1, x_2, \dots)$ wollen wir kurz $u(x)$ schreiben. Der Spinfaktor $\varphi(\sigma_1, \sigma_2, \dots)$ oder kurz $\varphi(\sigma)$ ist symmetrisch, im übrigen aber wegen der Nichtbeachtung der magnetischen Kräfte völlig unbestimmt.

Zur Vereinfachung wollen wir noch die Annahme machen, daß keine weitere Entartung vorliegt, daß also nur eine Eigenfunktion

$$\psi(x, \sigma) = u(x) \varphi(\sigma)$$

im Grundzustand des Atoms vorhanden ist. Damit beschränken wir die Betrachtung zunächst auf S -Zustände ($L = 0$); denn bei P -, D -, \dots -Zuständen ($L = 1, 2, \dots$) liegt Richtungsentartung vor. Ferner schließen wir damit den Fall der Bindung gleicher Atome in verschiedenen Zuständen aus; denn hier besteht wegen der Gleichheit der Kerne eine weitere Entartung. Jede dieser Entartungen würde zu besonderen Komplikationen der Rechnung führen, nämlich zu Aufspaltungen der Molekülterme und zur Erhöhung des Grades der Störungsgleichung. Der Grundgedanke der quantenmechanischen Valenztheorie würde durch Berücksichtigung aller dieser Möglichkeiten nur verschleiert werden; wir

lassen sie daher vorläufig bei Seite (und kommen erst am Schluß darauf zurück). Die Resultate bleiben trotzdem auch in vielen Fällen anwendbar, wo die Voraussetzungen nicht genau erfüllt sind; man erhält dann eben nur eine genäherte Beschreibung der Verhältnisse, bei der gewisse Feinstrukturen der Terme vernachlässigt sind.

5. Ansatz für Molekülbildung.

Wir betrachten jetzt die Wechselwirkung mehrerer Atome. Dabei werden die Atomkerne zunächst als unendlich schwer (gegen die Elektronen) angesehen; man kann dann ihre Lagen willkürlich gewählt denken und für diese Kernkonfiguration die Elektronenbewegung bestimmen¹. Die Energie dieser Elektronenbewegung spielt dann für die Kerne die Rolle der potentiellen Energie, insbesondere ergeben sich durch ihre Minima die stabilen Gleichgewichtslagen der Kerne.

Wir bezeichnen die Atome mit A, B, C, \dots und entsprechend die Anzahl der Valenzelektronen mit a, b, c, \dots , ihre Koordinaten mit

$$x \text{ (d. h. } x_1 x_2 \dots x_{3a}), \quad y \text{ (d. h. } y_1 y_2 \dots y_{3b}),$$

ihre Spinkomponenten mit

$$\sigma \text{ (d. h. } \sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_{3a}), \quad \kappa \text{ (d. h. } \kappa_1 \kappa_2 \dots \kappa_{3b}),$$

ihre Eigenfunktionen mit

$$u_a(x) \varphi_a(\sigma), \quad u_b(y) \varphi_b(\kappa) \dots$$

Die Anzahl aller Valenzelektronen sei

$$f = a + b + c + \dots \quad (1)$$

Nun seien zunächst die Atomkerne in solchem Abstand voneinander fixiert, daß die Elektronenhüllen sich nicht merklich beeinflussen. Dann ist eine Eigenfunktion des Gesamtsystems, die zur Summe der ungestörten Atomenergien als Eigenwert gehört, das Produkt

$$\psi = u_a(x) u_b(y) u_c(z) \dots \varphi_a(\sigma) \varphi_b(\kappa) \varphi_c(\lambda) \dots,$$

wofür wir kurz

$$\psi = u(x, y, z \dots) \varphi(\sigma, \kappa, \lambda \dots) \quad (2)$$

schreiben wollen. Wie groß ist die Mannigfaltigkeit dieser Funktionen? Offenbar ist sie identisch mit der Mannigfaltigkeit der Spinfunktionen

$$\varphi(\sigma, \kappa, \dots) = \varphi(\sigma_1, \sigma_2 \dots \sigma_{3a}; \kappa_1, \kappa_2 \dots \kappa_{3b}; \dots) = \varphi_a(\sigma) \varphi_b(\kappa) \dots \quad (3)$$

Da nun jede der Atomspinfunktionen $\varphi_a, \varphi_b, \dots$ als symmetrisch angenommen wird, ihr Wertevorrat also durch $a+1, b+1, \dots$ Komponenten beschrieben wird, hat die gesuchte Mannigfaltigkeit

$$g = (a+1)(b+1)(c+1) \dots \quad (4)$$

¹ Dies ist bewiesen bei: BORN, M. u. R. OPPENHEIMER: Ann. Physik (4) 84, 457 (1927); siehe hierzu auch KRONIG, R. L. DE: Z. Physik 46, 814 (1928) und 50, 347 (1928).

Dimensionen. Wenn man also in (3) für alle Argumente in irgendwelcher Auswahl + oder - setzt, bekommt man verschiedene Größen

$$\varphi(+ + - \dots; + - - \dots; \dots),$$

die wir als Komponenten des Spintensors des Moleküls bezeichnen wollen.

Nun ist aber die Funktion (2) nicht die einzige Eigenfunktion zum zugehörigen Energiewert; denn wegen der Nichtunterscheidbarkeit der Elektronen (ausgedrückt in der vollständigen Symmetrie der Energiefunktion gegenüber Vertauschungen der Elektronen) ist es auch jede Funktion, die durch irgendeine Permutation P der Variabelsysteme

$$(x, \sigma) = (x_1, \sigma_1; x_2, \sigma_2; \dots), (y, \kappa), (z, \lambda)$$

aus der hingeschriebenen hervorgeht. Wir schreiben eine solche

$$P\psi = Pu(x, y, \dots) \cdot P\varphi(\sigma, \kappa, \dots). \quad (5)$$

Allgemein ist jede lineare Kombination dieser Funktionen ebenfalls Eigenfunktion. Aber von dieser Menge kommt nach dem PAULISCHEN Prinzip nur eine einzige in Betracht: die in *allen* Elektronen antisymmetrische. Diese kann man leicht konstruieren. Dazu teilt man die Permutationen P in zwei Klassen, je nach der Anzahl der einfachen Vertauschungen oder Transpositionen von nur zwei Elektronen, aus denen sie sich aufbauen lassen: Die eine Klasse enthält alle Permutationen mit gerader Zahl von Transpositionen, die andere die mit ungerader Zahl. Sodann bilde man die Summe

$$\chi(x, y, z \dots; \sigma, \kappa, \lambda \dots) = \sum_P \delta_P P\varphi = \sum_P \delta_P Pu \cdot P\varphi, \quad (6)$$

wo $\delta_P = +1$ ist für die geraden Permutationen und $\delta_P = -1$ für die ungeraden. Vertauscht man in χ ein Elektronenpaar, d. h. wendet man auf χ eine Transposition an, so geht jede gerade Permutation in eine ungerade über und umgekehrt; mithin kehrt sich das Vorzeichen von χ um, d. h. χ ist tatsächlich antisymmetrisch.

Setzt man in (6) für die $\sigma_1, \sigma_2, \dots; \kappa_1, \kappa_2, \dots$ irgendein bestimmtes Wertesystem $+ + - \dots$ ein, so erhält man eine Funktion von $x_1, x_2, \dots, y_1, y_2, \dots$ allein, und zwar erscheint diese als Summe der Funktionen $Pu(x, y, \dots)$ mit gewissen unbestimmten Koeffizienten $P\varphi$, deren Mannigfaltigkeit durch die eben bestimmte Zahl g nach (4) gegeben ist. Diese Funktionen Pu aber sind nichts anderes als die Eigenfunktionen der ungekoppelten Atome bei vollständiger Vernachlässigung des Spins. Man kommt so zu folgender Auffassung:

Die Funktion χ ist eine solche lineare Kombination der Eigenfunktionen $Pu(x, y, \dots)$ des ungestörten Systems (Atome in unendlichem Abstand) mit unbestimmten Koeffizienten, daß von selbst das PAULISCHE Prinzip (Antisymmetrie in allen Elektronen bei Berücksichtigung der Spins) gewahrt ist.

Jetzt stellt sich unsere Aufgabe so: Lassen sich die Koeffizienten, d. h. die Komponenten des Spintensors $P\varphi$, so wählen, daß die Funktion χ

eine Näherungslösung des mechanischen Problems bei endlichem Kernabstand und Berücksichtigung der Wechselwirkungen ist?

Diese Formulierung zeigt, daß ein Fall gewöhnlicher quantenmechanischer Störungsrechnung vorliegt, zu dessen Behandlung ein allgemeines Rezept gegeben ist¹; in „nullter“ Näherung (säkulare Störungen) lautet dies so:

Es sei H die Energiefunktion, also quantenmechanisch ein auf die Wellenfunktion χ wirkender Operator. Das mechanische Problem besteht nach SCHRÖDINGER darin, χ so zu bestimmen, daß die aus χ durch den Operator H erzeugte Funktion $H\chi$ mit χ selbst proportional wird; das ist die Aussage der „Wellengleichung“

$$H\chi = E\chi,$$

der Proportionalitätsfaktor E ist ein Eigenwert der Energie (in der Sprache der Spektroskopiker ein „Term“). Hat man nun allgemein irgendwelche (im allgemeinen komplexe) Funktionen u_n , die Eigenfunktionen zum selben Eigenwert E_0 eines von H nicht sehr verschiedenen Operators (des „ungestörten“ Systems) sind, so suche man aus ihnen die Lösung χ linear mit konstanten Koeffizienten φ_n zusammenzufügen:

$$\chi = \sum_n \varphi_n u_n.$$

Setzt man das in die Wellengleichung ein, multipliziert diese mit der konjugiert komplexen Eigenfunktion u_m^* und summiert bzw. integriert über den Variabilitätsbereich der unabhängigen Variablen, so erhält man ein lineares Gleichungssystem zur Bestimmung der φ_n :

$$\sum_n (H_{mn} - E G_{mn}) \varphi_n = 0, \quad (7)$$

wo die Koeffizienten folgende Integrale sind:

$$G_{mn} = \int u_m^* u_n d\tau, \quad H_{mn} = \int u_m^* H u_n d\tau \quad (8)$$

mit $d\tau = dx_1 dx_2 \dots dy_1 dy_2 \dots$

Dieses algebraische Eigenwertproblem hat endlich viele verschiedene Eigenwerte E_z ; in diese spaltet der ungestörte Eigenwert E_0 infolge der Störung auf, und die zu einem E_z gehörigen Lösungen $\varphi_n^{(z)}$ der linearen Gleichungen (7) dienen dazu, die zu E_z gehörige Funktion χ aus den bekannten u_n zusammensetzen.

¹ Die quantenmechanische Störungstheorie wurde angegeben in der Matrixdarstellung von BORN, M., HEISENBERG, W., JORDAN, P.: Z. Physik **35**, 557 (1926) (vgl. auch das Buch: Elementare Quantenmechanik von M. BORN u. P. JORDAN, Kap. V [Berlin: Julius Springer 1930]); in der äquivalenten wellenmechanischen Form von SCHRÖDINGER, E.: Ann. Physik (4), **80**, 437 (1926), wieder abgedruckt in den Abhandlungen zur Wellenmechanik, 2. Aufl. 1928 (J. A. Barth).

Auf unsern Fall überträgt sich das so: Wir achten zunächst nicht darauf, daß die $\sigma, \kappa \dots$ nur zweier Werte fähig sind und behandeln die $P\varphi(\sigma, \kappa, \dots)$ als unbestimmte Koeffizienten φ_n . Der Index n ist dabei die Nummer der Permutation P , wobei die Gesamtheit aller Permutationen in irgendeiner Reihenfolge durchnumeriert ist. Den bekannten Funktionen u_n entsprechen jetzt die $\delta_P P u$. Man hat daher statt (7) die linearen Gleichungen

$$\sum_Q (H_{PQ} - E G_{PQ}) Q\varphi = 0, \quad (9)$$

wo P eine feste, Q eine variable Permutation ist, über die summiert wird; die Koeffizienten (8) sind jetzt

$$G_{PQ} = \delta_P \delta_Q \int P u^* \cdot Q u d\tau, \quad H_{PQ} = \delta_P \delta_Q \int P u^* \cdot H Q u d\tau. \quad (10)$$

Diese kann man nun aber sehr vereinfachen; vertauscht man nämlich die Integrationsvariablen gemäß der zu P inversen Permutation P^{-1} , was nur eine Bezeichnungsänderung bedeutet, so geht $P u^*$ in u^* , $Q u$ in $Q P^{-1} u = R u$ über, wo $R = Q P^{-1}$ die aus Q und P^{-1} zusammengesetzte Vertauschung ist; da ferner P^{-1} mit P zugleich gerade oder ungerade, also $\delta_{P^{-1}} = \delta_P$ ist, wird

$$\delta_P \delta_Q = \delta_Q \delta_{P^{-1}} = \delta_{Q P^{-1}} = \delta_R.$$

Mithin erhält man z. B.

$$G_{PQ} = \delta_R \int u^* \cdot R u d\tau = G_{IR},$$

wo mit \mathfrak{r} die „identische“ Permutation, die nichts verändert, bezeichnet ist. Indem man nun $Q = R P$ setzt und für G_{IR} und H_{IR} einfach G_R und H_R schreibt, erhält man aus (9) die „Bindungsgleichungen“

$$\sum_R (H_R - E G_R) R P \varphi = 0, \quad (11)$$

mit

$$G_R = \delta_R \int u^* \cdot R u d\tau, \quad H_R = \delta_R \int u^* \cdot H R u d\tau. \quad (12)$$

Diese Umformung bedeutet, daß in den verschiedenen Gleichungen des linearen Systems (11) immer wieder dieselben Koeffizienten in anderer Reihenfolge auftreten. Würden alle Größen $P\varphi$, die aus φ durch irgendeine Permutation entstehen, unabhängige Variable sein, so hätte man $f!$ Gleichungen für $f!$ Unbekannte. Aber in Wirklichkeit ist die Anzahl der unabhängigen Gleichungen und Unbekannten gar nicht $f!$, sondern g [Formel (4)]; denn dies war ja, wie wir oben sahen, die Zahl der unabhängigen Spinkomponenten. Wir haben also ein Eigenwertproblem im g -dimensionalen Spinraum vor uns. Glücklicherweise läßt sich aber die Dimensionszahl und damit der Grad der zu lösenden Gleichung weiter reduzieren, auf Grund des Umstandes, daß nach unseren Voraussetzungen die energetische Kopplung zwischen dem Spin und der Bahnbewegung der Elektronen vernachlässigt wird und daher alle Spineigenschaften des Moleküls gegen Drehungen im Raume invariant sein müssen.

6. Verhalten der Spingrößen bei Drehungen.

Wir müssen uns jetzt damit beschäftigen, wie sich die Spinkomponenten ändern, wenn man das räumliche Koordinatensystem dreht¹. Dabei sehen wir zunächst ganz von den besonderen Verhältnissen bei der Molekülbildung ab und betrachten eine Spinkomponente für f Elektronen, d. h. eine Funktion von f Argumenten $\varphi(\sigma, \kappa, \lambda, \dots)$, deren jedes zweier Werte, $+\frac{1}{2}$ und $-\frac{1}{2}$, oder kurz $+$ und $-$, fähig ist. Diese Funktion kann also 2^f Zahlenwerte $\varphi(+ - + \dots)$, $\varphi(- + + \dots)$... annehmen; wir deuten diese geometrisch als Komponenten des Spinvektors $\varphi(\sigma, \kappa, \dots)$ im 2^f -dimensionalen Spinraum. Im Falle eines Elektrons, $f=1$, haben wir einen 2-dimensionalen Spinraum $\varphi(+)$, $\varphi(-)$; im Falle zweier Elektronen, $f=2$, einen 4-dimensionalen $\varphi(++)$, $\varphi(+-)$, $\varphi(-+)$, $\varphi(--)$, usw.

Diese geometrische Sprechweise ist darum sinnvoll, weil die Spinvektoren ganz analoge Transformationseigenschaften haben wie gewöhnliche Vektoren im geometrischen Raume. Zunächst bezieht sich ja die Größe $\varphi(\sigma, \kappa, \dots)$ auf eine bestimmte Wahl des Koordinatensystems im gewöhnlichen Raume: denn $|\varphi(\sigma, \kappa, \dots)|^2$ gibt die Wahrscheinlichkeit dafür an, daß die Spinkomponente in einer bestimmten Raumrichtung, etwa der z -Achse, für das erste Elektron den Wert σ , für das zweite den Wert κ usw. hat, wo σ, κ, \dots irgendeine Reihenfolge von $+$ und $-$ sind. Geht man nun zu einem anderen räumlichen Koordinatensystem über, so ändern sich natürlich die 2^f Größen $\varphi(\sigma, \kappa, \dots)$, und zwar gemäß einer *linearen Transformation*. Es ist keineswegs die all-gemeinste lineare Transformation in 2^f Dimensionen, sondern darum spezialisiert, weil alle Spins *gleichartige* Größen sind; davon wird nachher die Rede sein. Hier brauchen wir von den besonderen Eigenschaften dieser Transformation (z. B. wie sie von den Winkeln der Raumdrehung abhängt) vorläufig nichts zu wissen; nur eine Eigenschaft ist hervorzuheben, nämlich die, daß sie „unimodular“ ist, d. h. daß die Transformationsdeterminante den Wert 1 hat. Dieses folgt einfach daraus, daß die Summe aller Wahrscheinlichkeiten $\sum_{\sigma, \kappa, \dots} |\varphi(\sigma, \kappa, \dots)|^2$ sowohl im ursprünglichen als auch im gedrehten Koordinatensystem den Wert 1 hat². Eine solche lineare (unimodulare) Transformation bedeutet aber im Spinraum den Übergang von einem Koordinatensystem zu einem

¹ Die erste vollständige Ableitung der Spintransformation siehe bei PAULI, W.: Z. Physik 43, 601 (1927).

² Allerdings folgt aus der Invarianz der Summe der Wahrscheinlichkeiten, d. h. der „Länge“ des Spinvektors, viel mehr, nämlich daß die Transformation „unitär“ (hermitisch-orthogonal) ist; doch machen wir hiervon im folgenden keinen Gebrauch.

ändern¹. Die Spinvektoren bilden also wirklich eine lineare Mannigfaltigkeit von 2^f Dimensionen, wie die gewöhnlichen Vektoren eine von drei Dimensionen.

Nun erinnern wir uns, daß man im gewöhnlichen Raume alle Vektoren aus drei beliebigen (nichtkomplanaren) linear zusammensetzen kann, oder daß, wie man sagt, der Raum durch drei Vektoren „aufgespannt“ wird; man nehme als diese „Basis“ etwa die drei Vektoren $i = (1, 0, 0)$, $j = (0, 1, 0)$, $k = (0, 0, 1)$, dann ist jeder Vektor $\mathfrak{A} = (A_x, A_y, A_z)$ gegeben durch

$$\mathfrak{A} = A_x i + A_y j + A_z k.$$

Aber statt i, j, k kann man auch irgend drei andere nichtkomplanare oder „linear unabhängige“ Vektoren nehmen.

Ganz genau so kann man den 2^f -dimensionalen Spinraum durch 2^f linear unabhängige Spinvektoren aufspannen. Z. B. für $f=1$ durch die beiden Vektoren $\varphi^{(1)}$, $\varphi^{(2)}$ mit den Komponenten

$$\varphi_+^{(1)} = 1, \varphi_-^{(1)} = 0 \text{ und } \varphi_+^{(2)} = 0, \varphi_-^{(2)} = 1$$

und für $f=2$ durch die vier Vektoren

$$\varphi^{(1)} \text{ mit den Komponenten } \varphi_{++}^{(1)} = 1, \varphi_{+-}^{(1)} = 0, \varphi_{-+}^{(1)} = 0, \varphi_{--}^{(1)} = 0,$$

$$\varphi^{(2)} \text{ mit } 0, 1, 0, 0, \varphi^{(3)} \text{ mit } 0, 0, 1, 0 \text{ und } \varphi^{(4)} \text{ mit } 0, 0, 0, 1.$$

Statt dieser kann man aber auch andere Grundvektoren wählen; z. B. kann man die für das folgende wichtige Wahl treffen:

$$\left. \begin{array}{l} \Phi_0 \text{ mit } 0, +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 0; \\ \varphi_0 \text{ mit } 1, 0, 0, 0; \varphi_1 \text{ mit } 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0; \varphi_2 \text{ mit } 0, 0, 0, 1. \end{array} \right\} \quad (13)$$

Wir haben diese vier Vektoren absichtlich in zwei Reihen geordnet; sie entsprechen nämlich offenbar den beiden Fällen, daß die Spinfunktion $\varphi(\sigma, \kappa)$ antisymmetrisch bzw. symmetrisch ist. Im ersten Falle sind $\varphi(++)$ und $\varphi(---)$ gleich Null und außerdem $\varphi(+-) = -\varphi(-+)$, entsprechend dem Vektor Φ_0 ; im zweiten Falle hat man drei unabhängige Größen $\varphi(++)$, $\varphi(+-) = \varphi(-+)$ und $\varphi(---)$, die hier auf die drei Vektoren $\varphi_0, \varphi_1, \varphi_2$ als nicht verschwindende Komponenten verteilt sind. Wir werden sehen, daß sich diese beiden Reihen bei Koordinatentransformationen ganz unabhängig voneinander verhalten: Φ_0 wird sich um die drei anderen Vektoren $\varphi_0, \varphi_1, \varphi_2$ nicht kümmern, während diese sich nur untereinander transformieren. Es handelt sich nun darum, diese eigenartige „Aufspaltung“ des Spinraumes allgemein zu formulieren; das geschieht nach WEYL² folgendermaßen.

¹ Diese Koordinatenänderung ist bei Berücksichtigung der in Anm. 2, S. 411, erwähnten Unitaritätseigenschaft eine „komplexe Drehung“; bei einer allgemeinen unimodularen Transformation ändern sich die Achsenwinkel (soweit man im Komplexen von solchen sprechen kann).

² Siehe näheres bei WEYL, H.: loc. cit. S. 405, Anm. 1, in Kap. III, insbesondere § 7.

Zunächst ordnen wir ganz formal jedem Elektron ein Paar von Hilfsvariablen¹ zu, dem ersten x_σ (d. h. x_+ , x_-), dem zweiten y_z usw., und ersetzen den Vektor $\varphi(\sigma, \kappa, \dots)$ durch die „Form“

$$\varphi(x, y, \dots) = \sum_{\sigma, \kappa, \dots} \varphi(\sigma, \kappa, \dots) x_\sigma y_\kappa \dots \quad (14)$$

Um zu zeigen, wie das gemeint ist, führen wir es an den vier Vektoren (13) aus. Dann erhalten wir zu $\Phi_0(\sigma, \kappa)$ die Form

$$\begin{aligned} \Phi_0(x, y) &= \Phi_0(++)x_+y_+ + \Phi_0(+ -)x_+y_- + \Phi_0(- +)x_-y_+ \\ &\quad + \Phi_0(--)x_-y_- \\ &= 0 \cdot x_+y_+ + \frac{1}{2}x_+y_- - \frac{1}{2}x_-y_+ + 0 \cdot x_-y_- \\ &= \frac{1}{2}(x_+y_- - x_-y_+). \end{aligned} \quad (15a)$$

Ganz ebenso wird

$$\varphi_0(x, y) = x_+y_+, \quad \varphi_1(x, y) = \frac{1}{2}(x_+y_- + x_-y_+), \quad \varphi_2(x, y) = x_-y_- \quad (15b)$$

Diese vier Formen ersetzen also vollständig die vier Vektoren, deren Komponenten aus den Koeffizienten der Formen direkt abgelesen werden können.

Andererseits aber läßt sich nun das Transformationsgesetz der Spin-komponenten sehr einfach beschreiben²: Man unterwerfe sämtliche Wertepaare x_+x_- , $y_+y_- \dots$ ein und derselben unimodularen Substitution

$$\left. \begin{aligned} x_+ &= a_1 x'_+ + b_1 x'_-, \\ x_- &= a_2 x'_+ + b_2 x'_-, \end{aligned} \right\} \quad a_1 b_2 - a_2 b_1 = 1, \quad (16)$$

dann erhält man die φ als Formen der $x'_+x'_-$, $y'_+y'_-$, \dots , deren Koeffizienten direkt die Komponenten der zugehörigen Spinvektoren $\varphi'(\sigma, \kappa, \dots)$ im transformierten Koordinatensystem abzulesen erlauben. So wird z. B.

$$\begin{aligned} \Phi_0(x, y) &= \frac{1}{2} \{ (a_1 x'_+ + b_1 x'_-) (a_2 y'_+ + b_2 y'_-) - (a_2 x'_+ + b_2 x'_-) (a_1 y'_+ + b_1 y'_-) \} \\ &= \frac{1}{2} (a_1 b_2 - a_2 b_1) (x'_+ y'_- - x'_- y'_+) \\ &= \frac{1}{2} (x'_+ y'_- - x'_- y'_+) = \Phi_0(x', y'), \end{aligned}$$

d. h. Φ_0 transformiert sich gar nicht, ist „invariant“. Ebenso wird z. B. nach (15b)

$$\begin{aligned} \varphi_0(x, y) &= (a_1 x'_+ + b_1 x'_-) (a_1 y'_+ + b_1 y'_-) \\ &= a_1^2 x'_+ y'_+ + a_1 b_1 (x'_+ y'_- + x'_- y'_+) + b_1^2 x'_- y'_- \\ &= a_1^2 \varphi_0(x', y') + 2 a_1 b_1 \varphi_1(x', y') + b_1^2 \varphi_2(x', y'). \end{aligned}$$

¹ Die hier eingeführten Symbole x, y, \dots haben natürlich nichts zu tun mit den Raumkoordinaten der Elektronen, die wir oben ebenso bezeichnet haben.

² Über die hier benutzten Sätze der Invariantentheorie unterrichtet man sich in: GORDON, P. u. KERSCHENSTEINER, G.: Invariantentheorie. Leipzig 1885; oder WEITZENBÖCK, R.: Invariantentheorie. Groningen 1923.

Aus der vorletzten Zeile kann man ablesen, daß die vier Komponenten des Vektors $\varphi_0(\sigma, \kappa)$ im neuen Koordinatensystem

$$a_1^2, a_1 b_1, a_1 b_1, b_1^2$$

lauten. Wichtiger ist die Aussage der letzten Zeile: die Form φ_0 erscheint im neuen Koordinatensystem als lineare Kombination von φ_0 , φ_1 , φ_2 (ohne Φ_0); und dieses Resultat überträgt sich direkt auf die zugehörigen Spinvektoren. Macht man dieselbe Rechnung noch für φ_1 und φ_2 , so findet man das entsprechende, und man kann zusammenfassend sagen:

Bei Koordinatendrehungen ist die Form Φ_0 invariant, die drei Formen φ_0 , φ_1 , φ_2 aber transformieren sich untereinander, und zwar offenbar genau so wie die Quadrate und Produkte der Komponenten des Vektors x_+ , x_- .

Nun gehört aber, wie wir oben erläutert haben, Φ_0 zu einer antisymmetrischen Spinfunktion, während φ_0 , φ_1 , φ_2 einer symmetrischen entsprechen; die Summe der Spinkomponenten, d. h. der Gesamtspin, ist also nach den Ausführungen des vorigen Abschnittes für Φ_0 gleich 0, für φ_0 , φ_1 , φ_2 gleich 1. Die letzteren drei Größen, die, wie wir sahen, bei Raumdrehungen unlösbar miteinander verknüpft sind, stellen im selben Sinne nur *einen* Zustand (*eine* Spinanordnung) dar, wie in der klassischen Mechanik Zustände nicht unterschieden werden, die sich nur durch die Orientierung des Gebildes im Raume unterscheiden. Wir haben also im Falle zweier Elektronen, $f=2$, das Resultat:

Es gibt zwei dreihinvariante Spinzustände, einen mit $s=0$ (oder $v=0$) und einen mit $s=1$ ($v=2$).

Dies läßt sich nun leicht auf den allgemeinen Fall übertragen. Die Zerlegung des 4-dimensionalen Spinraumes in die beiden, durch $v=0$ und $v=2$ gekennzeichneten Teilräume von einer bzw. drei Dimensionen beruhte auf der geschickten Wahl der Basisvektoren (Γ_3), von denen einer Φ_0 den 1-dimensionalen Teilraum aufspannte, die übrigen drei φ_0 , φ_1 , φ_2 den 3-dimensionalen Teilraum. Ganz dasselbe ist nun stets möglich:

Man kann eine Basis der Vektoren im Spinraum immer so wählen, daß sie aus Reihen

$$\Gamma_v: \varphi_0, \varphi_1 \dots \varphi_v, \quad (v \leq f) \quad (17)$$

besteht, derart, daß die zugehörigen Formen (14) sich bei räumlichen Drehungen transformieren wie

$$x_+^v, x_+^{v-1} x_-, \dots, x_-^v. \quad (17a)$$

Sie bedeuten $v+1$ Zustände, die bei der Raumdrehung unlösbar miteinander verknüpft sind und denen die Spinsumme v (Gesamtspin $s = \frac{1}{2}v$) zukommt. Die Spinkomponente in der z -Richtung hat für sie die $2s+1 = v+1$ Werte $\sigma = s, s-1, \dots, -s$. Diese $v+1$ Zustände sind

nur unterschieden hinsichtlich der „Orientierung im Raume“, bedeuten aber nur *einen* $(v+1)$ -fach entarteten Zustand hinsichtlich der inneren Eigenschaften (der Spinkonfiguration an sich) des Systems. Insbesondere hat man für $v=0$ nur einen Vektor Φ_0 , der invariant ist, also einen nicht entarteten Zustand, wie er oben im Falle zweier Elektronen ($f=2$) vorkam; für $v=1$ zwei Vektoren φ_0, φ_1 , die sich transformieren wie x_+, x_- selbst; für $v=2$ den oben im Falle zweier Elektronen ($f=2$) ausführlich behandelten Fall dreier Vektoren $\varphi_0, \varphi_1, \varphi_2$ usw.

Wir haben nun früher die Spins der Elektronen „vektoriell addiert“; d. h. wenn zwei Systeme mit den Spinsummen u und v vorlagen, so konnte das durch Vereinigung beider entstehende System in verschiedenen Spinzuständen sein, und zwar, wenn $u \cong v$, mit den Spinsummen

$$u+v, u+v-2, \dots, u-v. \quad (18)$$

Wir können jetzt angeben, welche algebraische Eigenschaft der Spinfunktionen φ bzw. ihrer Transformation bei Raumdrehungen dieser Vektoraddition entspricht. Es seien zwei Reihen Γ_u und Γ_v von Spinvektoren, die je einem entarteten Zustande zweier Elektronensysteme entsprechen, gegeben:

$$\Gamma_u: \varphi_0(x, y, \dots), \varphi_1, \dots, \varphi_u \text{ und } \Gamma_v: \varphi'_0(x', y', \dots), \varphi'_1, \dots, \varphi'_v.$$

Faßt man beide Elektronensysteme zu einem zusammen, so gehören bei unendlich lockerer Kopplung zu diesem als Spinvektoren bzw. Formen die $(u+1)(v+1)$ Produkte

$$\Gamma_u \Gamma_v: \varphi_i \varphi'_k \left\{ \begin{array}{l} i = 0, 1, \dots, u, \\ k = 0, 1, \dots, v; \end{array} \right.$$

die Reihe, die diese bilden, haben wir symbolisch mit $\Gamma_u \Gamma_v$ bezeichnet. Dabei addieren sich die Impulsmomente (Spinkomponenten parallel z). Diese Reihe $\Gamma_u \Gamma_v$ ist nun aber nicht eine einfache von der Art (17), sondern läßt sich durch lineare Transformation in mehrere solche aufspalten, und zwar haben diese genau die in (18) aufgezählten Indizes. Man schreibt dieses Resultat als die „CLEBSCH-GORDANSche Reihe“¹

$$\Gamma_u \Gamma_v = \Gamma_{u+v} + \Gamma_{u+v-2} + \dots + \Gamma_{u-v}. \quad (18a)$$

¹ Man sieht leicht, daß die Gesamtzahl der in (18a) enthaltenen Vektoren tatsächlich wieder gleich $(u+1)(v+1)$ ist. Denn die Anzahl der in (18a) enthaltenen Reihen ist offenbar $v+1$, da ihre Indizes aus dem kleinsten $u-v$ durch Addition von

$$0, 2, 4, \dots, 2v$$

hervorgehen. In Γ_{u-v+2k} sind aber $u-v+2k+1$ Vektoren enthalten; ihre Gesamtzahl ist also

$$\sum_{k=0}^v (u-v+2k+1) = (u-v)(v+1) + (v+1)^2 = (u+1)(v+1).$$

Um den Inhalt des CLEBSCH-GORDANSchen Satzes zu verdeutlichen, beweisen wir ihn hier für $u=3, v=2$. Man hat also zwei Reihen von Vektoren

$$\Gamma_3: \varphi_0, \varphi_1, \varphi_2, \varphi_3; \quad \Gamma_2: \varphi'_0, \varphi'_1, \varphi'_2,$$

Das bedeutet aber gerade eine Folge von Zuständen mit den in (18) angegebenen Spinsummen.

Ein Spezialfall dieses allgemeinen Satzes ist unsere grundlegende Behauptung über die Transformation der Formen $\varphi(x, y, \dots)$: man habe einfach allen Variabelpaaren $x_+, x_-; y_+, y_-, \dots$ dieselbe unimodulare Transformation (16) aufzuerlegen. Hier hat man offenbar den Spezialfall der Kopplung mehrerer Systeme bestehend aus je einem Elektron: $\Gamma_1 \Gamma_1 \Gamma_1 \dots \Gamma_1$ (f Faktoren). Man erhält so der Reihe nach: für zwei Elektronen

$$\Gamma_1 \Gamma_1 = \Gamma_2 + \Gamma_0,$$

die sich transformieren wie

$$x_+^3, x_+^2 x_-, x_+ x_-^2, x_-^3; y_+^2, y_+ y_-, y_-^2,$$

wo x_0, y_0 ein und derselben unimodularen Transformation unterworfen sind. Wir haben nun die $3 \cdot 4 = 12$ Produkte

$$\Gamma_3 \Gamma_2: \varphi_i \varphi'_k \quad \begin{cases} i = 0, 1, 2, 3, \\ k = 0, 1, 2 \end{cases}$$

zu bilden. Diese fassen wir zu geeigneten linearen Kombinationen zusammen:

$$\Gamma_5: \varphi_0 \varphi'_0, \quad \frac{1}{2} (\varphi_0 \varphi'_1 + \varphi_1 \varphi'_0), \quad \frac{1}{4} (\varphi_0 \varphi'_2 + 2 \varphi_1 \varphi'_1 + \varphi_2 \varphi'_0),$$

$$\frac{1}{4} (\varphi_1 \varphi'_2 + 2 \varphi_2 \varphi'_1 + \varphi_3 \varphi'_0), \quad \frac{1}{2} (\varphi_2 \varphi'_2 + \varphi_3 \varphi'_1), \quad \varphi_3 \varphi'_2;$$

$$\Gamma_3: \frac{1}{2} (\varphi_0 \varphi'_1 - \varphi_1 \varphi'_0), \quad \frac{1}{2} (\varphi_0 \varphi'_2 - \varphi_2 \varphi'_0),$$

$$\frac{1}{2} (\varphi_1 \varphi'_2 - \varphi_3 \varphi'_0), \quad \frac{1}{2} (\varphi_2 \varphi'_2 - \varphi_3 \varphi'_1);$$

$$\Gamma_1: (\varphi_0 \varphi'_2 - 2 \varphi_1 \varphi'_1 + \varphi_2 \varphi'_0), \quad (\varphi_1 \varphi'_2 - 2 \varphi_2 \varphi'_1 + \varphi_3 \varphi'_0).$$

Diese Reihen transformieren sich wie:

$$\Gamma_5: x_+^3 y_+^2, \quad \frac{1}{2} x_+^2 y_+ (x_+ y_- + x_- y_+), \quad \frac{1}{4} x_+ (x_+ y_- + x_- y_+)^2,$$

$$\frac{1}{4} x_- (x_+ y_- + x_- y_+)^2, \quad \frac{1}{2} x_-^2 y_- (x_+ y_- + x_- y_+), \quad x_-^3 y_-^2;$$

$$\Gamma_3: \frac{1}{2} x_+^2 y_+ (x_+ y_- - x_- y_+), \quad \frac{1}{2} x_+ (x_+ y_- + x_- y_+) (x_+ y_- - x_- y_+),$$

$$\frac{1}{2} x_- (x_+ y_- + x_- y_+) (x_+ y_- - x_- y_+), \quad \frac{1}{2} x_-^2 y_- (x_+ y_- - x_- y_+);$$

$$\Gamma_1: x_+ (x_+ y_- - x_- y_+)^2, \quad x_- (x_+ y_- - x_- y_+)^2.$$

Da nun $\frac{1}{2} (x_+ y_- + x_- y_+)$ sich transformiert wie $x_+ x_-$ und $(x_+ y_- - x_- y_+)$ invariant ist, so sieht man, daß sich die angegebenen Linearkombinationen transformieren wie:

$$\Gamma_5: x_+^5, x_+^4 x_-, x_+^3 x_-^2, x_+^2 x_-^3, x_+ x_-^4, x_-^5;$$

$$\Gamma_3: x_+^3, x_+^2 x_-, x_+ x_-^2, x_-^3;$$

$$\Gamma_1: x_+, x_-,$$

wodurch die Behauptung

$$\Gamma_3 \Gamma_2 = \Gamma_5 + \Gamma_3 + \Gamma_1$$

bewiesen ist.

Der allgemeine Beweis findet sich bei WEYL, H.: loc. cit.

wie wir oben durch direkte Konstruktion der Basis (13) oder (15) gefunden; dann für drei Elektronen

$$\begin{aligned} \Gamma_1 \Gamma_1 \Gamma_1 &= (\Gamma_2 + \Gamma_0) \Gamma_1 = \Gamma_2 \Gamma_1 + \Gamma_0 \Gamma_1 \\ &= (\Gamma_3 + \Gamma_1) + \Gamma_1 = \Gamma_3 + 2\Gamma_1, \end{aligned}$$

d. h. es gibt hier zwei Zustände $v=1$ und einen $v=3$. Und analog geht es weiter: das Ergebnis ist genau das der „Vektoraddition“.

Nach dieser Abschweifung kehren wir zu unserer eigentlichen Aufgabe zurück, den Spinzustand des Systems möglichst einfach und unabhängig von der räumlichen Orientierung zu beschreiben. Denken wir wieder zuerst an den Fall zweier Elektronen. Hier hatten wir die Zerlegung $\Gamma_0 + \Gamma_2$, wobei zu Γ_0 die Invariante Φ_0 und zu Γ_2 drei Vektoren oder Formen $\varphi_0, \varphi_1, \varphi_2$ gehörten, die sich untereinander transformieren. Da wir sie nur als *einen* Zustand zu rechnen haben, ist es sachgemäß und bequem, sie auch formal zu *einer* Größe zusammenzufassen.

Hierzu nehmen wir ein Hilfsvariablenpaar $l(l_+, l_-)$, das sich ebenso transformiert wie x, y, \dots , und bilden

$$\Phi_2(l; x, y) = \varphi_0(x, y) l_-^2 - 2\varphi_1(x, y) l_- l_+ + \varphi_2(x, y) l_+^2. \quad (19)$$

Dies ist eine *Invariante*, die das Vektortripel $\varphi_0, \varphi_1, \varphi_2$ völlig ersetzt.

Ganz dasselbe kann man im allgemeinen Falle machen: Zu der Reihe Γ_v bilde man die Invariante

$$\Phi(l; x, y \dots) = \varphi_0 l_-^v - \binom{v}{1} \varphi_1 l_-^{v-1} l_+ + \binom{v}{2} \varphi_2 l_-^{v-2} l_+^2 - + \dots \pm \varphi_v l_+^v. \quad (20)$$

Man hat dann für jeden eigentlichen, „inneren“ Spinzustand des Systems genau eine Invariante, und wir können nunmehr leicht einsehen, daß jedes System von säkularen Störungsgleichungen, von der Art der Bindungsgleichungen (11), das nur von den *inneren* Kräften herrührt, nur diese Spininvarianten als Unbekannte enthält.

Wir wollen auch dies zunächst am Beispiel zweier Elektronen erläutern. In diesem Fall gibt es nur zwei Permutationen, die Identische $\mathbf{1}$ und die Vertauschung oder Transposition T der beiden Elektronen; dementsprechend gibt es auch nur zwei Wechselwirkungsintegrale jeder Art, G_1, G_T und H_1, H_T . Schreibt man zur Abkürzung

$$H - E G = K, \quad (21)$$

so lauten die Störungsgleichungen vom Typus (11) (wegen $T \cdot T = \mathbf{1}$):

$$\begin{aligned} K_1 \varphi + K_T T \varphi &= 0, \\ K_1 T \varphi + K_T \varphi &= 0. \end{aligned}$$

Wenn man hier für $\varphi(\sigma, \kappa)$ der Reihe nach die vier Komponenten $\varphi_{++}, \varphi_{+-}, \varphi_{-+}, \varphi_{--}$ einsetzt, erhält man folgende vier Gleichungen:

$$\begin{aligned} K_1 \varphi_{++} + K_T \varphi_{++} &= 0, & K_1 \varphi_{-+} + K_T \varphi_{+-} &= 0, \\ K_1 \varphi_{+-} + K_T \varphi_{-+} &= 0, & K_1 \varphi_{--} + K_T \varphi_{--} &= 0. \end{aligned}$$

Wählt man nun die Spinfunktion $\varphi(\sigma, \kappa)$ einmal antisymmetrisch, so

dann symmetrisch, d. h. nimmt man die durch (13) definierte Basis im Spinraum, so reduzieren sich diese Gleichungen auf die beiden Aussagen

$$(K_I - K_T) \Phi_0 = 0, \quad (K_I + K_T) \varphi = 0,$$

wo φ einer der drei Vektoren (13), φ_0 , φ_1 , φ_2 oder eine beliebige lineare Kombination dieser ist; man kann für diese nun die invariante Kombination Φ_2 (19) nehmen und hat damit die Störungsgleichungen zurückgeführt auf zwei Gleichungen für die Invarianten Φ_0 und Φ_2 , die zu $v=0$ und $v=2$ gehören:

$$\begin{aligned} (K_I - K_T) \Phi_0 &= 0, & (v=0), \\ (K_I + K_T) \Phi_2 &= 0, & (v=2). \end{aligned} \quad (22)$$

Das Resultat ist also, daß zwei Elektronen auf zwei wesentlich verschiedene Weisen in Wechselwirkung treten können: in einem Zustand mit der Spinsumme Null (Invariante Φ_0) mit der Energie E_1 , die sich aus $K_I - K_T = 0$ zu

$$E_1 = \frac{H_I - H_T}{G_I - G_T}, \quad (v=0) \quad (23a)$$

bestimmt, und einem Zustande mit der Spinsumme 2 (Invariante Φ_2), deren Energie E_2 sich aus $K_I + K_T = 0$ zu

$$E_2 = \frac{H_I + H_T}{G_I + G_T}, \quad (v=2) \quad (23b)$$

bestimmt. Handelt es sich insbesondere um die beiden Elektronen zweier Wasserstoffatome, so haben wir damit das Resultat, daß das durch Wechselwirkung entstehende Gebilde in zwei Zuständen existieren kann: welchem von diesen die wirkliche Bildung eines Wasserstoffmoleküls entspricht, bleibe noch ganz dahingestellt.

Wir können nun das Ergebnis auf den allgemeinen Fall übertragen. In den Störungsgleichungen (11) setzen wir $P\varphi = \Phi$ setzen und schreiben dann statt R wieder P :

$$\sum_P (H_P - E G_P) P \Phi = 0. \quad (24)$$

Hier ist zunächst Φ irgendeine durch Permutation der Elektronen aus $\varphi(\sigma, \kappa, \dots)$ hervorgegangene Spinfunktion; die Gleichung gilt für alle Argumentreihen $\sigma, \kappa, \dots = \pm$. Man kann sie nun, wie in (14), durch Multiplikation mit den Hilfsvariabelpaaren $x_\sigma, y_\kappa, \dots$ auf die entsprechenden Formen übertragen; sodann kann man noch durch Zusammenfassung mit dem Hilfsvariabelpaar l [wie in (19) oder (20)] zu den Invarianten übergehen. Mithin kann man als die in (24) vorkommenden Unbekannten Φ die Spininvarianten ansehen. Es ist klar, daß sich eine Invariante $\Phi(l; x, y, \dots)$ von der Ordnung v in l durch eine Permutation P der Argumente x, y, \dots wieder in eine Invariante der gleichen Ordnung v in l verwandelt. Mithin müssen die Gleichungen (24) in Teilsysteme zerfallen, die jeweils die Invarianten zur gleichen Spinsumme v miteinander verkoppeln; kehrt man zur ursprünglichen

Auffassung der Gleichungen (24) zurück, indem man die *Spinkomponenten* $\varphi(\sigma, \kappa, \dots)$ als Unbekannte ansieht, so kommt in der vollständigen Determinante die jedes Teilsystems genau $(v+1)$ mal als Faktor vor, da man ja Φ nach (20) der Reihe nach durch die Koeffizienten φ_0 oder φ_1 oder $\varphi_2 \dots$ oder φ_v ersetzen kann (entsprechend den Spinkomponenten $\sigma = s, s-1, \dots -s$).

All dies gilt noch ganz allgemein für beliebige Systeme von Elektronen. Jetzt erst berücksichtigen wir die speziellen Verhältnisse bei der Molekülbildung, insbesondere in dem von uns allein betrachteten Falle, daß nur die Valenzelektronen für die Wechselwirkung maßgebend sind. Dann ist die Spinfunktion

$$\varphi(\sigma_1, \sigma_2 \dots \sigma_a, \kappa_1, \kappa_2, \dots \kappa_b, \dots)$$

in den Argumenten, die zu einem Atom gehören und mit demselben Buchstaben bezeichnet sind, *symmetrisch*. Deshalb kann man für alle Elektronen *desselben* Atoms das gleiche Hilfsvariablenpaar x_σ bzw. y_κ, \dots benutzen und statt der Multilinearform (14) die Form

$$\varphi(x, y, \dots) = \sum \varphi(\sigma_1 \dots \sigma_a, \kappa_1, \dots \kappa_b, \dots) x_{\sigma_1} \dots x_{\sigma_a} y_{\kappa_1} \dots y_{\kappa_b} \dots \quad (25)$$

benutzen, die in den Variablen $x_\sigma, y_\kappa, \dots$ nicht linear, sondern bzw. von der Ordnung a, b, \dots ist. Die in (24) auftretenden Operatoren $H_P P$ und $G_P P$ zerstören diese Symmetrie nicht, weil die Größen H_P und G_P ungeändert bleiben bei allen Permutationen R , die nur Elektronen innerhalb eines Atoms vertauschen,

$$H_{RP} = H_P, G_{RP} = G_P.$$

Im Falle der Molekülbildung werden also die Invarianten Φ , die in den Bindungsgleichungen (24) miteinander gekoppelt sind, folgendermaßen beschaffen sein: $\Phi(l; x, y, \dots)$ ist von der Ordnung v in l , a in x , b in y, \dots . Ferner gibt es ein Gleichungssystem der Form (24) für alle Werte

$$v = f, f-2, f-4, \dots 1 \text{ oder } 0,$$

wo $f = a + b + \dots$ die Gesamtzahl der Elektronen ist.

Die praktische Behandlung der Gleichungen beruht nun darauf, daß man nach dem sogenannten ersten Fundamentalsatz der Invariantentheorie *alle* Invarianten von der Ordnung v, a, b, \dots in l, x, y, \dots explizite angeben kann. Bei zwei Vektoren x, y hat man, wie wir oben sahen, die Invariante

$$x_+ y_- - x_- y_+ = [x, y].$$

Man bilde nun alle möglichen solchen Determinanten $[x, l], [y, l], [x, y], \dots$ und aus ihnen Produkte, „Monome“, in denen der Buchstabe l v mal, x a mal, y b mal, \dots vorkommt. Ein solches Produkt wie

$$\Phi_2 = [x, l] \cdot [y, l]^2 [x, y] \dots \quad (26)$$

ist natürlich eine *invariante* Form (25), und es ist leicht, alle Produkte der vorgegebenen Ordnungen v, a, b, \dots hinzuschreiben. Beim 2-Elek-

tronensystem hat man z. B. für die beiden durch (15 a) und (19) [mit (15 b)] definierten Invarianten

$$\Phi_0 = \frac{1}{2} [x, y],$$

$$\Phi_2 = x_+ y_+ l_-^2 - (x_+ y_- + x_- y_+) l_- l_+ + x_- y_- l_+^2 = [x, l] \cdot [y, l],$$

und man sieht unmittelbar, daß es keine andern Monome von der Ordnung 1 in x und y und der Ordnung 0 bzw. 2 in l gibt.

Jede Invariante derselben Ordnungen l, a, b, \dots ist nach dem genannten Fundamentalsatz eine ganze rationale Funktion der Monome (26), die wir von jetzt an kurz „Spininvarianten“ nennen wollen.

Aber es besteht noch eine Schwierigkeit, weil die Monome keineswegs sämtlich voneinander unabhängig sind. Auf diesen Punkt wollen wir im nächsten Abschnitt im Zusammenhang mit der physikalischen bzw. chemischen Deutung eingehen.

7. Spininvarianten und Valenzschema.

Das Auftreten der Spininvarianten (26) ist darum so überraschend, weil sie ein vollständiges und lückenloses Abbild der Valenzstrichschemata bilden und trotzdem schließlich diese Übereinstimmung zum Teil wieder verloren geht. Wie wir schon in der Einleitung erwähnten, ist diese Beziehung zwischen Chemie und Invariantentheorie schon lange von einigen Mathematikern bemerkt und diskutiert worden; jetzt aber handelt es sich nach WEYL um mehr als eine formale Analogie, nämlich um ein wesentliches Glied der quantenmechanischen Bindungstheorie. Der Sachverhalt ist einfach der:

Ordnet man den Atomen sovielmal die Zeichen x, y, z, \dots zu, als ihre Valenz beträgt, so kann man jeder Valenzbetätigung an Stelle des Verbindungsstriches $x-y$ das Zeichen $[x, y]$ zuordnen und den freien Valenzen das Zeichen $[x, l]$. Einer bestimmten chemischen Formel entspricht dann genau ein Symbol wie (26) und umgekehrt. Dies Symbol hat aber jetzt als Spininvariante eine wirkliche physikalische Bedeutung, und WEYL schlägt daher vor, einen Zustand des Systems, der zu einer Spininvariante gehört, einen *reinen Valenzzustand*¹ zu nennen. Die sta-

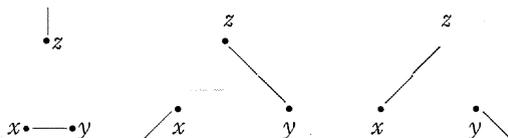
¹ Man kann die Frage aufwerfen, ob es physikalische Größen, d. h. Operatoren gibt, deren Eigenvektoren gerade die Spininvarianten, die reinen Valenzzustände, sind. Es müssen offenbar (ganze rationale) Funktionen der „Spingrößen“ der einzelnen Elektronen sein; bekanntlich ist für ein Elektron der Spinoperator durch die PAULISCHEN zweireihigen Matrizen s_x, s_y, s_z dargestellt, die sich bei Raumdrehungen wie die Komponenten eines Vektors s verhalten. Die gesuchten Spingrößen erscheinen als Operatoren im Raume der Vektoren φ . Wenn diesen von vornherein die Symmetrie auferlegt wird, die einem Atomsystem mit Valenzelektronen entspricht, so lassen sich als Operatoren im Raume der $\varphi(x, y, \dots)$ nur solche Spingrößen darstellen, die symmetrisch in den Elektronen jedes Atoms sind. Im Raume der Invarianten $\Phi(l; x, y, \dots)$ lassen sich nur solche Spingrößen darstellen, die

tionären Zustände des Moleküls, d. h. diejenigen, für die die Energie bestimmte Zahlenwerte hat, sind dann von diesen Valenzzuständen verschieden; denn sie ergeben sich ja erst als Lösungen der Bindungsgleichungen (24), sind also lineare Kombinationen der reinen Valenzzustände.

Bei zwei Atomen ist diese Auffassung ohne weiteres möglich, aber schon bei drei Atomen ergeben sich Schwierigkeiten. Das liegt daran, daß, wie schon gesagt, die aus vier oder mehr Vektoren x, y, \dots gebildeten Invarianten (26) nicht unabhängig sind, sondern Identitäten genügen. Die einfachste ist die zwischen vier Vektoren x, y, z, l :

$$[x, y][z, l] + [y, z][x, l] + [z, x][y, l] = 0, \quad (27)$$

wie man durch Ausrechnen der Determinantenprodukte leicht bestätigt. Diese tritt schon bei dem in Abschn. 3 behandelten Fall von drei einwertigen Atomen auf in den Zuständen, für die $v = 1$ ist (eine freie Valenz); dann hat man drei mögliche reine Valenzfälle, bei denen immer ein Paar Atome gebunden, eines frei ist, und diese entsprechen den drei in (27) vorkommenden Gliedern:



Das Bestehen der Identität (27) bedeutet nun, daß die drei Invarianten nicht linear unabhängig sind: man kann nur zwei von ihnen willkürlich wählen. Es gibt also in Wahrheit schon in diesem einfachen Falle unter den drei reinen Valenzzuständen nur zwei unabhängige, die sich nicht willkürfrei den chemischen Formeln zuordnen lassen.

außerdem invariant gegen Drehungen sind. Die Frage, welche von diesen die „reinen Valenzzustände“ zu Eigenfunktionen haben, scheint keine einfache physikalische Antwort zu besitzen, schon wegen der zwischen den Monomen (26) bestehenden linearen Relationen. Einen bestimmten Operator der alle reinen Valenzzustände zu Eigenvektoren hat, kann es keinesfalls geben, da die diesen Zuständen entsprechenden Vektoren wegen der Identitäten nicht orthogonal sind. Gleichwohl kann man (nach einer freundlichen Mitteilung von Dr. W. Heitler) die reinen Valenzzustände physikalisch charakterisieren, und zwar folgendermaßen: Der resultierende Spin eines Atompaars A, B ist ein bestimmter Operator, ebenso seine Komponente s_{ab} in einer festen Raumrichtung. In einem reinen Valenzzustande, bei dem etwa p_{ab} Valenzstriche zwischen A und B gezogen seien (also die Determinante $[x, y]$ in der Potenz p_{ab} auftritt), hat s_{ab} zwar keinen bestimmten Wert, es gibt aber für jeden seiner möglichen Werte eine bestimmte Wahrscheinlichkeit (gegeben durch den Koeffizienten des entsprechenden Gliedes in dem ausmultiplizierten Monom). Man sieht leicht, daß die Wahrscheinlichkeit für alle Werte von s_{ab} , die größer sind als $s_a + s_b - p_{ab}$, null ist, entsprechend der Tatsache, daß p_{ab} Elektronenpaare zwischen A, B gebildet sind. Man kann zeigen, daß durch passende Wahl der Maximalwerte des Spins für jedes Atompaar gerade die reinen Valenzzustände charakterisiert werden können.

Das ist genau dasselbe Ergebnis, das wir am Anfang (Abschn. 3) mit Hilfe einfacher Betrachtungen über die Zusammensetzung der Spins gewonnen haben. Die Spinsumme 3 kam einmal vor, die Spinsumme 1 aber zweimal — genau entsprechend der Zahl der unabhängigen Invarianten.

Gehen wir zum allgemeinen Fall beliebig vieler Atome beliebiger Valenz über, so besteht zwischen den Invarianten eine immer größere Reihe von Identitäten. Der sogenannte zweite Fundamentalsatz der Invariantentheorie lehrt, daß diese Identitäten sich sämtlich auf die fundamentale Relation (27) zurückführen lassen. Technisch ist übrigens schon in relativ einfachen Fällen die lückenlose Aufstellung dieser Identitäten, zwischen denen selbst wieder identische Relationen bestehen, nicht einfach. Ihre Zahl aber ist nach den Betrachtungen des vorigen Abschnittes ohne weiteres anzugeben:

Die Anzahl n_v unabhängiger Spininvarianten ist genau gleich der Häufigkeit, mit der man durch vektorielle Spinaddition (nach dem in Abschn. 3 gegebenen Verfahren) die Spinsumme v erhalten kann.

Damit sind wir also in der vollständigen Theorie auf dieselbe kombinatorische Schwierigkeit gestoßen, die wir im Abschn. 3 mit elementaren Mitteln aufgedeckt hatten. Wir wollen sie noch an dem anderen dort diskutierten Beispiel: $A, a=3; B, b=2; C, c=1$ erläutern, und zwar etwa für $v=2$, dem drei chemische Formeln, aber nur zwei Spinanordnungen entsprechen. Aus den Formelbildern (S. 401) entnimmt man die Invarianten

$$\varphi_1 = [x, l]^2 [x, y] [y, z], \quad \varphi_2 = [x, l] [x, y]^2 [z, l], \\ \varphi_3 = [x, l] [x, y] [y, l] [z, x],$$

wo in jeder x dreimal, y zweimal, z einmal, l zweimal vorkommt. Sie haben sämtlich den gemeinsamen Faktor $[x, l] [x, y]$ und, was übrig bleibt, liefert nach (27) die Summe Null:

$$\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 = 0.$$

Andere Identitäten kann es offenbar nicht geben. Also haben wir tatsächlich zwei unabhängige Invarianten.

Soll man nun wegen dieser Diskrepanz mit der einfachen Valenztheorie, in der sich anscheinend kein Äquivalent der Identitäten finden läßt, die ganze quantenmechanische Valenztheorie aufgeben? Es scheint im Gegenteil nötig, sie bis in alle Konsequenzen zu verfolgen. Auch eine kritische Betrachtung der chemischen Tatsachen und ihre valenztheoretische Interpretation ermutigt dazu. Ein Widerspruch gegen die Behauptung der Valenzstrichchemie liegt ja eigentlich nur in den Fällen $v=0$ vor, wo die Anzahl der Strukturisomeren von der Anzahl n_v der unabhängigen Invarianten (Spinzustände) verschieden ist; bekanntlich gibt es aber in der Chemie nun häufig Fälle, wo die Existenz der möglichen Strukturisomeren zum Teil rein hypothetisch ist, insbesondere im

Falle der sogenannten Tautomerie: man postuliert, daß eine Substanz ein Gemisch von verschiedenen gebauten Molekülen (gleicher chemischer Zusammensetzung), tautomeren Formen, ist, um gewisse Reaktionen interpretieren zu können, ohne daß es immer möglich ist, die betreffenden Komponenten rein darzustellen. (Der andere Fall der Trennbarkeit kommt auch vor, ist aber hier nicht von Interesse.) Es könnte wohl sein, daß diese Untrennbarkeit prinzipieller Art ist und quantentheoretisch darauf beruht, daß 1. die den Strukturformeln entsprechenden reinen Valenzzustände nicht linear unabhängig sind, und daß 2. einem Zustand mit bestimmter Energie eine lineare Kombination der unabhängigen Valenzzustände entspricht. Abtrennbarkeit eines Moleküls bestimmter Struktur wird nur dann möglich sein, wenn (mehr oder weniger zufällig) ein Zustand bestimmter Energie mit einem reinen Valenzzustand übereinstimmt. Man hat aber ferner auch zu beachten, daß ein „Zustand bestimmter Energie“ noch mehreren *stabilen Molekülen* entsprechen kann; denn die Energie ist ja Funktion aller Kernkoordinaten und kann als solche *mehrere* Minima haben. Die Anzahl verschiedener Moleküle könnte danach auch viel größer sein, als die Valenzstrichchemie voraussieht. Um alle diese Möglichkeiten zu übersehen, ist es notwendig, unsere Bindungsformeln vollständig durchzurechnen.

8. Das Wasserstoffmolekül.

Wir beginnen mit dem Beispiel von HEITLER u. LONDON, das der Ausgangspunkt der ganzen Theorie ist, der Bildung von H_2 aus zwei H -Atomen. Es wurde schon gezeigt, daß es zwei Zustände der Wechselwirkung zwischen den H -Atomen gibt, deren Energien E_1 und E_2 durch die Formeln (23) dargestellt sind. Wir müssen uns nun mit den darin vorkommenden Integralen etwas näher beschäftigen. Hier sind die Eigenfunktionen u_a und u_b der beiden H -Atome im Grundzustand genau bekannt, und zwar hängen sie nur von dem Abstand r_a bzw. r_b vom betreffenden Kern ab. Ist a_0 der BOHRsche Bahnradius des H -Atoms im Grundzustand, so gilt für das erste Atom

$$u_a(r_a) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r_a}{a_0}} \quad (28)$$

und entsprechend für das andere.

Der Energieoperator setzt sich zusammen aus dem der ungestörten Atome H_a^0 und H_b^0 und der Wechselwirkung H' :

$$H = H_a^0 + H_b^0 + H', \quad (29)$$

wo

$$\left. \begin{aligned} H_a^0 &= L_1 - \frac{\epsilon^2}{r_{a1}}, & H_b^0 &= L_2 - \frac{\epsilon^2}{r_{b2}}, \\ H' &= \epsilon^2 \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} \right); \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

hier bedeuten L_1, L_2 die kinetischen Energien der beiden Elektronen, R den Kernabstand, r_{12}, r_{a1}, \dots die Abstände der beiden Elektronen 1, 2 voneinander und von den Kernen a, b .

Da u_a und u_b normiert sind, ist es auch $u = u_a u_b$, d. h. es gilt

$$\int u^* u d\tau = 1. \quad (31)$$

Mithin wird

$$G_1 = 1 \quad H_1 = E_0 + H'_1 \quad (32)$$

wo $E_0 = E_a^0 + E_b^0$ die Energiesumme der ungekoppelten Atome und

$$H'_1 = \int u^* \cdot H' u d\tau = \int H' u_a^* u_a \cdot u_b^* u_b d\tau \quad (33)$$

ist; diese Größe ist nichts anderes, als die nach dem COULOMBSchen Gesetz berechnete Wechselwirkungsenergie der Ladungsdichten

$$q_a = u_a^* u_a = |u_a|^2 \quad \text{und} \quad q_b = u_b^* u_b = |u_b|^2$$

aufeinander; sie nimmt auf Grund von (28) im wesentlichen exponentiell mit wachsendem Kernabstand ab.

Die wesentlich neue Kraftwirkung, die für die LONDON-HEITLERSche Theorie charakteristisch ist, kommt von den Größen G_T und H_T , die „Austauschintegrale“ genannt werden. Sie haben im Integranden den Faktor

$$e^{-\frac{1}{a_0}(r_{a1} + r_{b1} + r_{a2} + r_{b2})}, \quad (34)$$

dessen Exponent so gebaut ist, daß er niemals unter die Größenordnung des Kernabstandes sinken kann: macht man r_{a1} klein, wird r_{b1} groß. Daraus folgt, daß G_T und H_T , ebenso wie H'_1 , exponentiell mit wachsendem Kernabstand zu Null herabsinken.

Man hat offenbar wegen $H_a^0 u_a = E_a^0 u_a$

$$\int u^* H_a^0 T u d\tau = E_a^0 G_T,$$

daher

$$H_T = E_0 G_T + H'_1. \quad (35)$$

Damit werden die beiden Energieausdrücke (23a) und (23b)¹:

$$\left. \begin{aligned} E_1 &= E_0 + \frac{H'_1 - H'_T}{1 - G_T}, \quad (v = 0), \\ E_2 &= E_0 + \frac{H'_1 + H'_T}{1 + G_T}, \quad (v = 2). \end{aligned} \right\} \quad (35a)$$

¹ W. KOSSEL (Phys. Z. **32**, 172 [1931]) hat gezeigt, daß man im Bereiche der klassischen Theorie ein Modell für die Wechselwirkung zweier Atome konstruieren kann, das alle wesentlichen Züge der Erscheinung wiedergibt (Aufspaltung der Schwingungen in zwei verschiedener Frequenz, von denen die niedrigere Anziehung, die höhere Abstoßung liefert). Mechanische Pendel, die oft zur Illustration herangezogen wurden, sind allerdings unbrauchbar, weil bei ihnen die eine Eigenfrequenz zwar steigt, die andere aber un geändert bleibt. Geeignet sind zwei Spulen gleichgestimmter Schwingungskreise, die eine vollständige Parallele zur Quantenmechanik der Atombindung geben.

Die Rechnung zeigt nun, daß H'_I negativ, H'_T positiv und wesentlich größer ist¹. Die Abbildung zeigt den Verlauf der beiden Wechselwirkungsenergien $W_1 = E_1 - E_0$ und $W_2 = E_2 - E_0$ als Funktion des Kernabstandes R (in Einheiten a_0); man sieht, daß $W_1 = E_1 - E_0$ ein ausgeprägtes Minimum hat, während $W_2 = E_2 - E_0$ mit abnehmendem R monoton ansteigt.

Damit ist aber die Hypothese über den Zusammenhang von Valenz und Spin in diesem Beispiel gerechtfertigt. Denn der Zustand E_1 entsprach dem Wert $v=0$, d. h. keiner freien Valenz (spektroskopisches Symbol $^1\Sigma$); und in der Tat: ein Minimum der Elektronenenergie bedeutet eine stabile Gleichgewichtslage der Kerne. Andererseits gehörte E_2 zum Wert $v=2$, d. h. zwei freie Valenzen (Symbol $^3\Sigma$), und in der Tat: es gibt kein Energieminimum, die Atome stoßen sich ab. Man kann aus der Abbildung auch die Konstanten des H_2 -Moleküls entnehmen, Trägheitsmoment, Dissoziationsarbeit und Eigenfrequenz; aber die Annäherung ist natürlich nicht sehr befriedigend². Sie sollte ja auch nicht dem Zweck dienen, das fertige Molekül zu berechnen, wofür es bessere Methoden gibt, als vielmehr die Entscheidung über die Möglichkeit einer unpolaren Bindung ermöglichen.

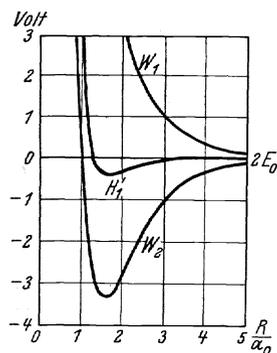


Abb. 2. Nach W. HEITLER. Physik. Z. XXXI, 185 (1930), Abb. 1.

Auf Einzelheiten, insbesondere die Bestätigung der Existenz des Abstoßungszustandes durch optische Anregung mit folgender Dissoziation³ können wir nicht eingehen.

9. Die Bindungsenergien eines beliebigen Atomsystems.

Wir gehen nun gleich zum allgemeinen Fall beliebig vieler Atome über und betrachten die Wechselwirkungsintegrale G_P und H_P etwas näher. Nehmen wir an, daß die Atomeigenfunktionen u_a, u_b, \dots normiert

¹ Wir haben hier im Anschluß an WEYL die Austauschintegrale mit umgekehrtem Vorzeichen wie in den früheren Arbeiten genommen. Der Grund ist die Einführung des Symbols δ_P in der Summe für die Darstellung der Funktion aus den Atomeigenfunktionen (Formel [6]). Dies Verfahren ist natürlicher und formal durchsichtiger.

² Siehe hierzu die in der Einleitung zitierten Arbeiten S. 388, Anm. 4 und S. 389, Anm. 2.

³ Siehe WINANS-STÜCKELBERG: Proc. nat. Acad. Sci. U. S. A. 1928, 867; vgl. auch HEITLER, W.: Physik. Z. 31, 187.

sind, so gilt dasselbe für ihr Produkt u , und man hat, wie beim H_2 -Molekül (Formel [32]) für die identische Permutation

$$G_{\mathbf{1}} = \mathbf{1}, \quad H_{\mathbf{1}} = E_0 + H'_{\mathbf{1}}, \quad (36)$$

wo E_0 die Summe der Atomenergien und $H'_{\mathbf{1}}$ die potentielle Energie der Wechselwirkung ist, die man leicht nach dem Vorbild der Formel (30) für den Wasserstoff als Summe der COULOMBSchen Anziehungen und Abstoßungen hinschreiben kann.

Die nächst einfachen Permutationen sind diejenigen, die nur aus einer einzigen Transposition T bestehen, und zwar kommen von diesen wieder nur die in Betracht, die das α -te Elektron im Atom A mit dem β -ten Elektron im Atom B vertauschen; sie mögen $T_{\alpha\beta}$ heißen. (Alle höheren Permutationen werden, wie gleich begründet werden soll, vernachlässigt.) Alle Integrale $G_{T_{\alpha\beta}}$ und $H_{T_{\alpha\beta}}$ (für beliebige α im Atom A , β im Atom B) sind einander gleich, da u antisymmetrisch in den Elektronen jedes einzelnen Atoms ist; der gemeinsame Wert sei mit G_{xy} bzw. H_{xy} bezeichnet.

Nehmen wir nun die erste der Gleichungen (24), wo P die identische Permutation, also $\Phi = P\varphi = \varphi$ ist, und denken uns für φ eine unserer zur Valenz v gehörigen Invarianten eingesetzt, so erscheinen in dieser Gleichung $a \cdot b$ Glieder der Form

$$\sum_{\substack{\alpha=1, \dots, a \\ \beta=1, \dots, b}} G_{T_{\alpha\beta}} \cdot T_{\alpha\beta} \varphi = G_{xy} \sum_{\substack{\alpha=1, 2, \dots, a \\ \beta=1, 2, \dots, b}} T_{\alpha\beta} \varphi \quad (37)$$

und entsprechende mit H . Wir sehen also, daß die Vertauschungsoperation

$$T_{xy} \varphi = \sum_{\substack{\alpha=1, \dots, a \\ \beta=1, \dots, b}} T_{\alpha\beta} \varphi \quad (38)$$

auftritt, und wir haben zu überlegen, wie man diese bequem an einer unserer Invarianten φ ausführen kann.

Jede von diesen ist eine Summe von Produkten der Potenzen von x_+ , x_- , y_+ , y_- ; wir schreiben ein solches Produkt hin, soweit es die Vektoren x und y betrifft:

$$\phi = x_+^k x_-^l y_+^m y_-^n \begin{cases} k+l = a \\ m+n = b \end{cases} \quad (39)$$

Nun bedeutet $T_{\alpha\beta}$ die Ersetzung eines Paares

$$x_+ y_+ \quad \text{oder} \quad x_+ y_- \quad \text{oder} \quad x_- y_+ \quad \text{oder} \quad x_- y_-$$

durch $y_+ x_+$ $y_+ x_-$ $y_- x_+$ $y_- x_-$.

Die Anzahl solcher Ersetzungen ist durch die Häufigkeit bestimmt, mit denen man die erste Reihe von Paaren aus ϕ herausgreifen kann, also gleich

$$km \qquad kn \qquad lm \qquad ln$$

und der Erfolg aller Operationen zusammen

$$T_{xy} \phi = (km + kn \frac{y_+ x_-}{x_+ y_-} + lm \frac{y_- x_+}{x_- y_+} + ln) \cdot \phi,$$

wofür man auch, wie leicht zu sehen,

$$T_{xy} \phi = \left(k \frac{y_+}{x_+} + l \frac{y_-}{x_-} \right) \left(m \frac{x_+}{y_+} + n \frac{x_-}{y_-} \right) \phi \quad (40)$$

schreiben kann.

Diese Operation ist gliedweise an den ausmultiplizierten Invarianten φ auszuführen, ein höchst umständliches Verfahren. Es läßt sich glücklicherweise durch ein einfacheres ersetzen, das unmittelbar an der Invariante selbst vorgenommen werden kann.

Dazu definieren wir die Operation

$$D_{xy} = x_+ \frac{\partial}{\partial y_+} + x_- \frac{\partial}{\partial y_-} \quad (41)$$

und wenden sie zunächst auf ϕ an; das gibt

$$D_{xy} \phi = \left(m \frac{x_+}{y_+} + n \frac{x_-}{y_-} \right) \cdot \phi.$$

Darauf wenden wir die Operation

$$D_{yx} = y_+ \frac{\partial}{\partial x_+} + y_- \frac{\partial}{\partial x_-}$$

an und erhalten:

$$D_{yx} D_{xy} \phi = \phi \cdot D_{yx} \left(m \frac{x_+}{y_+} + n \frac{x_-}{y_-} \right) + \left(m \frac{x_+}{y_+} + n \frac{x_-}{y_-} \right) D_{yx} \phi;$$

nun ist

$$D_{yx} \left(m \frac{x_+}{y_+} + n \frac{x_-}{y_-} \right) = m + n = b,$$

$$D_{yx} \phi = \left(k \frac{y_+}{x_+} + l \frac{y_-}{x_-} \right) \phi,$$

also nach (40)

$$\begin{aligned} D_{yx} D_{xy} \phi &= \phi b + \left(m \frac{x_+}{y_+} + n \frac{x_-}{y_-} \right) \left(k \frac{y_+}{x_+} + l \frac{y_-}{x_-} \right) \phi \\ &= b \phi + T_{xy} \phi. \end{aligned}$$

Genau so erhält man

$$D_{xy} D_{yx} \phi = a \phi + T_{xy} \phi.$$

Fügt man nun eine Reihe von Produkten der Form ϕ mit Faktoren (die noch von den Komponenten der anderen Vektoren z, l, \dots abhängen) zu einer der Invarianten zusammen, so bleiben die letzten beiden Formeln gültig, wenn man ϕ durch φ ersetzt; man hat also

$$T_{xy} \varphi = (D_{xy} D_{yx} - a) \varphi = (D_{yx} D_{xy} - b) \varphi. \quad (42)$$

Mit diesen Differentialoperatoren aber läßt sich sehr bequem rechnen. Sie folgen offenbar den Regeln für gewöhnliche Differentiation; sind $f(x, y, \dots)$ und $g(x, y, \dots)$ irgend zwei Funktionen der Vektorkomponenten x_+, x_-, y_+, \dots , so gilt

$$D_{xy} (f \cdot g) = f \cdot D_{xy} g + g \cdot D_{xy} f \quad (43)$$

(wovon wir oben schon Gebrauch gemacht haben), und daher

$$D_{xy} f^n = n f^{n-1} D_{xy} f. \quad (44)$$

Für die einzelnen Klammerfaktoren (Determinanten) erhält man:

$$D_{xy}[x, y] = 0 \quad D_{xy}[y, z] = [x, z]. \quad (45)$$

Auf Grund dieser Regeln ist es ganz leicht, die Größen $T_{xy}\varphi$ auszurechnen, wofür wir nachher eine Reihe Beispiele geben werden. Damit beherrschen wir zunächst alle Glieder in den Bindungsgleichungen (24), die aus dem ersten durch *eine* Transposition hervorgehen, nämlich für die erste der Gleichungen:

$$(H_1 - E)\varphi + (H_{xy} - EG_{xy})T_{xy}\varphi + (H_{xz} - EG_{xz})T_{xz}\varphi + \dots = 0, \quad (46)$$

und zwar gehört zu jedem Atompaar ein Glied; alle folgenden Gleichungen aber entstehen aus dieser, indem man φ durch $P\varphi$, d. h. durch eine andere der Invarianten ersetzt.

Nun wären noch die Permutationen zu berücksichtigen, die aus zwei oder mehr Transpositionen bestehen; diese können aber vernachlässigt werden. Denn die zugehörigen Austauschintegrale enthalten *zwei* Exponentialfunktionen der Form (34), sind also bei größerer Entfernung der Atome von zweiter Ordnung klein, wenn die einfachen Austauschintegrale als klein erster Ordnung gelten.

Mit dieser Näherung stellt also (46) bereits das vollständige System der Bindungsgleichungen dar. Man kann sie noch etwas einfacher schreiben. Es ist, wie im Falle des H_2 -Moleküls [siehe Formel (35)]

$$H_{xy} = E_0 G_{xy} + H'_{xy}, \quad (47)$$

wo E_0 die Energie der nicht gekoppelten Atome bedeutet. Führt man nun die *Bindungswärme*

$$W = E - E_0 \quad (48)$$

ein, so läßt sich das Gleichungssystem kurz so schreiben:

$$(H' - WG)\varphi = 0, \quad (49)$$

wo H' , G folgende Operatoren sind:

$$\left. \begin{aligned} H' &= H_1 + H'_{xy} T_{xy} + H'_{xz} T_{xz} + \dots \\ G &= 1 + G_{xy} T_{xy} + G_{xz} T_{xz} + \dots \end{aligned} \right\} \quad (50)$$

Hier bedeutet H_1 die COULOMBSche Wechselwirkung der Ladungswolken der einzelnen Atome, G_{xy} und H'_{xy} die „Austauschintegrale“, nämlich ausführlich geschrieben:

$$\left. \begin{aligned} G_{xy} &= \int u_a^*(x_1, x_2 \dots) u_b^*(y_1, y_2 \dots) u_a(y_1, x_2 \dots) u_b(x_1, y_2 \dots) d\tau \\ H'_{xy} &= \int H' u_a^*(x_1, x_2 \dots) u_b^*(y_1, y_2 \dots) u_a^*(z_1, \dots) \dots u_a(y_1, x_2 \dots) \\ &\quad u_b(x_1, y_2 \dots) u_c(z_1, \dots) \dots d\tau. \end{aligned} \right\} \quad (51)$$

Diese sind aus denselben Gründen wie beim H_2 -Molekül für größeren Abstand der Atome als klein anzusehen; da überdies H_1 von derselben Größenordnung, ja sogar kleiner ist (s. S. 425), so kann man in erster Näherung $G = 1$ setzen. Man erhält dann mit

$$\lambda = W - H_1' \quad (52)$$

die angenähert gültigen Bindungsgleichungen

$$(B - \lambda)\varphi = 0; \quad (53)$$

dabei ist der Operator

$$B = H - H'_i \quad (54)$$

eingeführt mit

$$B_x = 0, \quad B_{xy} = H'_{xy}. \quad (55)$$

Die Gleichungen (53) haben die Form eines gewöhnlichen Eigenwertproblems der Quantenmechanik, und zwar im Raume der n_v Invarianten φ zur freien Valenz v . Sie gelten aber nur für den Grenzfall großer Kernabstände; die etwas genaueren Gleichungen (49) werden vermutlich noch für geringere Abstände eine Näherung darstellen, die wenigstens qualitativ den Verlauf der Energiewerte als Funktionen der Kernabstände wiedergibt.

10. Beispiele für die Aufstellung und Lösung der Bindungsgleichungen.

Wir wollen nun an Beispielen zeigen, wie sich das allgemein entwickelte Rechenverfahren im einzelnen Falle ziemlich einfach durchführen läßt. Die physikalische bzw. chemische Diskussion und Kritik der Ergebnisse schließt sich an.

Wir haben schon im Abschn. 7 gesehen, daß im Fall zweiatomiger Moleküle die Kombinatorik der Spininvarianten mit der der chemischen Valenzen genau übereinstimmt; daher werden wir mit diesem einfachsten Falle beginnen und haben die Aufgabe, die in der Einleitung erwähnte HEITLERSche Formel für die Energie der möglichen Bindungstypen abzuleiten. Daran werden wir dann einige Beispiele mehratomiger Moleküle anschließen¹. Bei der Ausrechnung können wir uns kurz fassen und sie in schematischer Form anschreiben.

I. Zweiatomige Moleküle ($A, a; B, b$). Statt der Anzahl v der freien Valenzen gebraucht man bequemer die Anzahl w der abgesättigten Paare. Es gilt offenbar:



$$(a - w) + (b - w) = a + b - 2w = v, \quad (56)$$

und wenn $a \geq b$ angenommen wird: $0 \leq w \leq b$, also $a - b \leq v \leq a + b$. Zu v bzw. w gehört, wie man sich an dem Valenzstrichschema klar macht, die einzige Invariante

$$\varphi_v = [x, y]^w [x, l]^{a-w} [y, l]^{b-w}. \quad (57)$$

Nach den Regeln (43), (44) und (45) wird

$$\begin{aligned} D_{yx} \varphi_v &= (a - w) [x, l]^{a-w-1} [y, l]^{\delta-w+1} [x, y]^w \\ D_{xy} D_{yx} \varphi_v &= (a - w) (b - w + 1) [x, l]^{a-w} [y, l]^{\delta-w} [x, y]^w \\ &= (a - w) (b - w + 1) \varphi_v, \end{aligned}$$

¹ Diese Beispiele stammen aus den zitierten Arbeiten von LONDON und HEITLER-RUMER und sind hier nach dem neuen Verfahren durchgerechnet.

also nach (42)

$$T_{xy} \varphi_v = k_v \varphi_v$$

mit

$$\begin{aligned} k_v &= (a-w)(b-w+1) - a = (a-w)(b-w) - w \\ &= \left(\frac{v}{2}\right)^2 + \frac{v}{2} - \left(\frac{a-b}{2}\right)^2 - \frac{a+b}{2}. \end{aligned} \quad (58)$$

Aus den Bindungsgleichungen (49) folgt für den Fall *einer* Invariante ein bestimmter Energiewert, nämlich

$$W_v = \frac{H_v}{G_v} = \frac{H'_1 + H'_{xy} k_v}{1 + G_{xy} k_v} \quad (59)$$

oder mit der den Gleichungen (53) zugrunde liegenden Näherung

$$W_v = H'_1 + H'_{xy} k_v. \quad (60)$$

Setzt man hier den Wert von k_v aus (58) ein, so hat man genau die HEITLERSche Formel, wobei nur statt des Gesamtspins s , den HEITLER gebraucht, die „Spinsumme“ $v=2s$ geschrieben ist. Man erkennt den Sinn der Formel durch folgende kleine Tabelle von k_v :

a	b	$v=0$	1	2	3	4	5	6
1	1	-1		+1				
2	1		-1		+2			
2	2	-2		0		+4		
3	1			-1		+3		
3	2		-2		+1		+6	
3	3	-3		-1		+3		+9

Für zwei einwertige Atome A , B erhält man die beiden Werte $k_v = \pm 1$, und damit wird (59) formal gleichlautend mit den für Wasserstoff gültigen Formeln (35a) (bis auf die Schreibweise $E - E_0 = W$, H'_{xy} , G_{xy} statt H'_T , G_T). Nimmt man nun an, daß die Integrale H'_1 , H'_{xy} , G_{xy} für beliebige Atome ihrem Vorzeichen und allgemeinem Verlauf nach mit denen für zwei H -Atome übereinstimmen, d. h. daß das Wechselwirkungsintegral H'_1 negativ ist, die Austauschintegrale H'_{xy} , G_{xy} dagegen positiv sind, so kommt man zu dem Schluß, daß allgemein zwei einwertige Atome in zwei Zuständen existieren, einem ($v=0$) mit Bindung, einem ($v=2$) mit Abstoßung, und zwar sieht man aus (60), daß einem positiven Faktor vor H'_{xy} Abstoßung, einem *negativen* Anziehung entspricht (in der Bezeichnung von HEITLER war entsprechend ein *positiver* Faktor für Anziehung erforderlich¹).

Unter derselben Voraussetzung über die Integrale kann man aber auch die Entscheidung, ob zu einem v -Wert Anziehung oder Abstoßung gehört, für mehrwertige Atome fällen. Man sieht aus der Tabelle und kann es allgemein aus Formel (58) ablesen, daß zum Zustand höchster Absättigung der Spins, d. h. $w=b$; $v=a-b$, der *negative* Wert $k_v = -w = -b$ gehört. Nach der Näherungsformel (60) würde das be-

¹ Siehe hierzu S. 425, Anm. 1.

deuten, daß eine b -fache Bindung vorhanden ist. Mit abnehmender Spinabsättigung w , wachsendem v , nimmt k_v zu. Es gibt in einigen Fällen noch negative k_v -Werte, also Bindung; schließlich aber wird k_v positiv, es tritt Abstoßung ein, und zwar recht intensive (z. B. bei $a=3$, $b=3$ bis $k_v=9$).

Im ganzen stimmen bei zweiatomigen Molekülen die Aussagen der Theorie mit denen der Valenzvorstellung überein.

II. Bindung von drei oder vier einwertigen Atomen. Wie wir schon in Abschn. 3 sahen, gibt es bei *drei* einwertigen Atomen zwei mögliche v -Werte, nämlich $v=3$, entsprechend dem Valenzzustand, bei dem jedes Atom eine freie Valenz hat, und $v=1$, wo ein Atompaar seine Valenzen absättigt; wir haben dann in Abschn. 7 gesehen, daß hier ein Fall vorliegt, wo eine Identität zwischen den Spininvarianten besteht. Man hat für

$$\left\{ \begin{array}{l} v=3: \begin{array}{l} A^x - , B^y - , C^z - \\ \left\{ \begin{array}{l} A - , B - C \\ B - , C - A \\ C - , A - B \end{array} \right. \end{array} \quad \begin{array}{l} \varphi_0 = [l, x] [l, y] [l, z] \\ \varphi_1 = [l, x] [y, z] \\ \varphi_2 = [l, y] [z, x] \\ \varphi_3 = [l, z] [x, y] \end{array} \end{array} \right. \quad (61)$$

mit

$$\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 = 0. \quad (62)$$

Wir werden hier und im folgenden die Austauschintegrale $B_{xy} = H'_{xy}, \dots$ kurz durch $(AB), \dots$ bezeichnen (wenn also x zum Atom A , y zu B gehört).

Wir behandeln zunächst den Fall $v=3$. Hier ergibt sich ohne Rechnung aus (53) und (52), da

$$\begin{aligned} T_{xy} \varphi_0 &= T_{xz} \varphi_0 = T_{yz} \varphi_0 = \varphi_0: \\ W &= H'_1 + (AB) + (AC) + (BC); \end{aligned} \quad (63)$$

die Atome stoßen sich also gegenseitig ab, wie es auch die Valenzvorstellung verlangt.

Für $v=1$ hat man zunächst:

	φ_1	φ_2	φ_3
T_{xy}	$-\varphi_2$	$-\varphi_1$	$-\varphi_3$
T_{xz}	$-\varphi_3$	$-\varphi_2$	$-\varphi_1$
T_{yz}	$-\varphi_1$	$-\varphi_3$	$-\varphi_2$

womit sich aus (53) ergibt:

$$\left. \begin{array}{l} ((BC) + \lambda) \varphi_1 + (AB) \varphi_2 + (AC) \varphi_3 = 0 \\ (AB) \varphi_1 + ((AC) + \lambda) \varphi_2 + (BC) \varphi_3 = 0 \\ (AC) \varphi_1 + (BC) \varphi_2 + ((AB) + \lambda) \varphi_3 = 0. \end{array} \right\} \quad (64)$$

Von den drei Invarianten $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ sind nach (62) aber nur zwei unabhängig; eliminiert man etwa φ_3 , so hat man:

$$\left. \begin{aligned} ((BC) - (AC) + \lambda)\varphi_1 + ((AB) - (AC))\varphi_2 &= 0 \\ ((AB) - (BC))\varphi_1 + ((AC) - (BC) + \lambda)\varphi_2 &= 0 \end{aligned} \right\}$$

und daraus:

$$\lambda^2 = ((AB) - (AC))((AB) - (BC)) + ((AC) - (BC))^2.$$

Man bekommt also *zwei* Zustände mit scharfer Energie, nämlich nach (52)

$$W = H'_1 \pm \sqrt{(AB)^2 + (AC)^2 + (BC)^2 - (AB)(AC) - (AB)(BC) - (AC)(BC)}. \quad (65)$$

Wir haben bereits allgemein erkannt, daß diese beiden Zustände nichts zu tun haben mit möglichen Gleichgewichtslagen der Atome, den Molekülen: letztere ergeben sich erst sekundär durch Aufsuchen derjenigen Kernkonfigurationen, für welche W als Funktion der drei Kernabstände r_{ab} , r_{ac} , r_{bc} ein Minimum hat. Bereits in diesem einfachen Falle ist die Diskussion dieser Funktion $W(r_{ab}, r_{ac}, r_{bc})$ sehr verwickelt. Jedes einzelne Integral $H'_{xy} = (AB)$, ... hängt nämlich streng genommen von *allen drei* Kernabständen simultan ab; denn in (51) ist für H' die gesamte Störungsenergie H' einzusetzen. Bei drei Wasserstoffatomen würde diese lauten:

$$\text{mit} \quad \left. \begin{aligned} H' &= H'_{ab} + H'_{bc} + H'_{ca} \\ H'_{ab} &= e^2 \left(\frac{1}{r_{ab}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} \right), \end{aligned} \right\} \quad (66)$$

wo H'_{ab} nur von x und y , nicht von z abhängt.

Außerdem aber hängt W von allen drei Austauschintegralen simultan ab. Die zur Änderung einer Entfernung r_{ab} nötige Kraft $-\frac{\partial W}{\partial r_{ab}}$ ist daher keineswegs eine Funktion von r_{ab} allein, sondern zugleich auch von r_{ac} , r_{bc} : das Vorhandensein des dritten Atoms wirkt, wie LONDON sagt, „influenzierend“ auf die Kraft zwischen den beiden ersten.

Man kann aber einsehen, daß wenigstens näherungsweise das einzelne Austauschintegral (AB) nur von dem Kernabstände r_{ab} der beiden Atome A, B abhängt. Im Fall der Energiefunktion (66) besteht (AB) aus drei Anteilen

$$(AB) = (AB)_{ab} + (AB)_{bc} + (AB)_{ca},$$

und wir behaupten, daß die beiden letzten klein sind gegen den ersten. Mit Rücksicht auf die Normierung der Atomeigenfunktionen hat man nämlich nach (51)

$$\begin{aligned} (AB)_{ab} &= \iiint u_a^*(x) u_b^*(y) u_c^*(z) H_{ab}(x, y) u_a(y) u_b(x) u_c(z) dx dy dz \\ &= \iint u_a^*(x) u_b^*(y) H_{ab}(x, y) u_a(y) u_b(x) dx dy, \end{aligned}$$

und dies ist genau gleich dem Austauschintegral zwischen dem isolierten Atom A, B .

Dagegen hat man

$$\begin{aligned} (AB)_{bc} &= \iiint u_a^*(x) u_b^*(y) u_c^*(z) H_{bc}(y, z) u_a(y) u_b(x) u_c(z) dx dy dz \\ &= \int u_a^*(x) u_b(x) dx \cdot \iint u_b^*(y) u_c^*(z) H_{bc}(y, z) u_a(y) u_c(z) dy dz. \end{aligned}$$

Um das hier auftretende Doppelintegral abzuschätzen, ersetzen wir darin zuerst $u_a(y)$ durch $u_b(y)$, wodurch es gleich der COULOMBSchen Wechselwirkung zwischen den Atomen B, C wird; sodann ersetzen wir $u_a(y)$ durch $u_c(y)$ und zugleich $u_c(z)$ durch $u_b(z)$, wodurch es gleich dem Austauschintegral der isolierten Atome B, C wird: in Wirklichkeit wird es dazwischen liegen, also jedenfalls von der Größenordnung der Austauschintegrale selber sein. Nun kommt aber noch das Integral nach x als Faktor hinzu, das selbst sehr klein ist, weil die Eigenfunktionen verschiedener Atome nahezu orthogonal sind. Mithin ist $(AB)_{bc}$ klein gegen $(AB)_{ab}$, und dasselbe gilt für $(AB)_{ca}$.

Diesen Umstand hat LONDON benützt, um Schlüsse auf den Energieverlauf zu ziehen.

Es handelt sich dabei insbesondere um die Frage, ob zwischen zwei solchen Grenzlagen, bei denen ein Atom (oder eine Atomgruppe) völlig abgetrennt ist, ein „Energieberg“ liegt. Dann wird eine weniger stabile Konfiguration nicht von selbst in die stabilste (die mit dem absoluten Minimum von W) übergehen, sondern braucht dazu eine Energiezufuhr oder „Aktivierungswärme“¹, um über den Berg zu gelangen.

Wir erläutern die Verhältnisse an dem Beispiel (65) und lassen der Reihe nach je eines der Atome in große Entfernung rücken. Dann erhält man²:

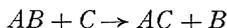
$$W = H'_x \pm \begin{cases} (BC) - \frac{(AB) + (AC)}{2}, & A \rightarrow \infty \\ (AC) - \frac{(AB) + (BC)}{2}, & B \rightarrow \infty \\ (AB) - \frac{(AC) + (BC)}{2}, & C \rightarrow \infty. \end{cases} \quad (65a)$$

Das kleine Zusatzglied hat also stets das entgegengesetzte Vorzeichen wie das Hauptglied. Wenn z. B. Anziehung zwischen A und B vorhanden

¹ Die von LONDON allein betrachtete Art der Aktivierungswärme ist nur eine von verschiedenen möglichen Deutungen dieser Erscheinung. Sie beruht auf der Vorstellung, daß man die Reaktionskinetik mit Hilfe quasi-statischer Methoden beherrschen kann, d. h. ohne Berücksichtigung der bei den Zusammenstößen auftretenden kinetischen Energien. Die LONDONschen Überlegungen stellen ja einfach eine Diskussion der Elektronenenergie bei festgehaltenen Kernen in allen möglichen Kernlagen dar, ohne daß die Dynamik der Kernbewegung berücksichtigt wird. Es ist aber sehr wahrscheinlich, daß damit nur ein Teil des Aktivierungsprozesses getroffen wird. J. FRANCK und E. RABINOWITSCH (Z. Elektrochem. 36, 794 [1930]) sowie J. FRANCK (loc. cit. S. 392, Anm. 1) und F. HABER (Naturwiss. 19, 450 [1931]) haben andere Möglichkeiten für die Erklärung der Reaktionshemmung untersucht, benutzen aber auch die von LONDON theoretisch abgeleitete, den Chemikern geläufige Tatsache, daß Atome und Radikale mit freien Valenzen reaktionsfähiger sind als gesättigte Moleküle.

² LONDON leitet die Formeln (65a) unter anderen Voraussetzungen ab; sie kommen nämlich auch dann heraus, wenn man das eine Atom, etwa C , in die Nachbarschaft einer Lage setzt, in der die Austauschintegrale (AC) und (BC) gleich sind (d. h. bei gleichen Atomen A, B in die Mittelebene).

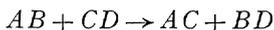
ist [d. h. Wahl des —-Zeichens in (65a, 3)], so wird das entfernte C abgestoßen. Betrachtet man nun aber (mit derselben Vorzeichenwahl) etwa die Atome A und C in Nachbarlage, so erhält man nach (65a, 2) Anziehung zwischen ihnen (und Abstoßung von B). Es muß also bei der chemischen Umsetzung nach der Formel



ein Energieberg überwunden, d. h. Aktivierungsarbeit geleistet werden.

Die Höhe des Berges hängt noch von der Richtung ab, in der sich C dem Molekül AB nähert, und zwar findet man die kleinste Höhe bei Annäherung in der Richtung der Kernverbindungsline A, B , d. h. bei Vernachlässigung von (AC) ; sie ergibt sich als knapp $1/7$ der Dissoziationsenergie (AB) . Da ja im Gaszustande jede Annäherungsrichtung möglich ist, wird also im Falle der Reaktion eines freien Atoms C mit einem gesättigten Molekül AB keine merkliche Aktivierungswärme nötig sein, wie es auch der Erfahrung der Chemiker entspricht¹.

Im Gegensatz dazu erfordert die Reaktion zweier gesättigter Moleküle



eine Aktivierungswärme von der Größenordnung der Reaktionsenergie. LONDON² berechnet hierzu die Energie für die Wechselwirkung von 4 einwertigen Atomen A, B, C, D . Die Rechnung ist fast dieselbe wie bei 3 Atomen, man hat ebenfalls zwei unabhängige Invarianten. Man erhält eine zu (65) ganz analoge Formel

$$W = H'_x \pm \sqrt{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 - \beta\gamma - \gamma\alpha - \alpha\beta}, \quad (67)$$

wo jetzt

$$\alpha = (AB) + (CD), \quad \beta = (AC) + (BD), \quad \gamma = (AD) + (BC) \quad (67a)$$

ist. Der betrachteten Reaktion entspricht der Übergang aus einer Konfiguration, in der β und γ klein gegen α sind, in eine solche, wo α und γ klein gegen β sind, und die Diskussion der Formel (67) liefert das plausible Resultat, daß es keinen Übergangsweg gibt, bei dem die Höhe des zu überwindenden Energieberges merklich unter die Größenordnung der Reaktionswärme $\alpha - \beta$ sinkt.

III. Gruppierung niederwertiger Atome um ein hochwertiges Zentralatom. Wir betrachten den Fall, daß mehrere Atome B_1, B_2, \dots , deren Wertigkeiten zusammen nicht größer sind als die eines Atoms A ,

$$b_1 + b_2 + \dots \leq a,$$

¹ H. EYRING und M. POLANYI haben diese LONDONSche Theorie für drei Wasserstoffatome quantitativ durchgerechnet (Z. physik. Chem. B, 12, 279 [1931]) und den Wert der Aktivierungsenergie in guter Übereinstimmung mit dem empirischen Wert gefunden, den A. FARKAS (Z. physik. Chem. B, 10, 419 [1930]) aus der Reaktion $(H_2)_{\text{para}} + H \rightarrow (H_2)_{\text{ortho}} + H$ bestimmt hat.

² F. LONDON, Z. Elektrochem. 34. Hauptvers. d. Bunsengesellschaft, S. 26.

sich mit A möglichst fest binden; d. h. wir betrachten den Fall des kleinsten v -Wertes

$$v = a - (b_1 + b_2 + \dots),$$

zu dem nach dem Vektormodell nur *ein* Zustand gehört. Die Invariante ist

$$\varphi = [x, l]^v [x, y_1]^{b_1} [x, y_2]^{b_2} \dots$$

Man findet leicht

$$T_{xy_k} \varphi = -b_k \varphi, \quad T_{y_k y_l} \varphi = b_k b_l \varphi$$

und daher

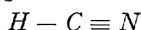
$$\left. \begin{aligned} W = H_1 - b_1(AB_1) - b_2(AB_2) - \dots \\ + b_1 b_2 (B_1 B_2) + b_1 b_3 (B_1 B_3) + \dots \end{aligned} \right\} \quad (68)$$

Bedeutung: A zieht die Atome $B_1, B_2 \dots$ gemäß ihrer Valenz an, diese stoßen sich aber untereinander ab — ganz im Einklang mit den Valenzvorstellungen. Hierunter fallen viele Spezialfälle, z. B. die Reihen CH_4, CH_3, \dots und NH_3, NH_2, NH . Jedes folgende H -Atom ist infolge der Abstoßungen schwächer gebunden als das vorhergehende. Ferner wird man folgern, daß CH_4 die Form eines Tetraeders hat.

Ein weiterer Spezialfall ist die *Blausäure* HCN : Im abgesättigten Zustande ($v=0$) ist die Energie

$$W = H_1 - 3(CN) - (CH) + 3(NH), \quad (69)$$

woraus man auf die geradlinige Form



schließen kann¹.

HEITLER und RUMER haben auch diskutiert, wie man die „Isoform“ zu deuten hat, für die man verschiedene Schreibweisen hat: $C=N-H$ oder $C \equiv N-H$ oder $=C=N-H$. Die erste Formel ist in (68) enthalten, wenn man ein zweiwertiges C -Atom (3P -Zustand) annimmt. Die zweite Formel ist auszuschließen, weil die Annahme von fünfwertig homöopolarem Stickstoff den Grundforderungen unserer Theorie widerspricht. Dagegen ist die dritte Formel mit zwei freien Valenzen denkbar; sie entspricht dem Werte $v=2$. Diesen Fall wollen wir noch vorrechnen.

$$v=2: \left\{ \begin{array}{ll} \begin{array}{c} x & y & z \\ =C=N-H \\ -C \equiv N-H- \\ -C=N- \\ | \\ H \end{array} & \begin{array}{l} \varphi_1 = [l, x]^2 [x, y]^2 [y, z] \\ \varphi_2 = [l, x] [x, y]^3 [l, z] \\ \varphi_3 = [l, x] [x, y]^2 [x, z] [y, l] \end{array} \end{array} \right.$$

mit

$$\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 = 0.$$

¹ Dies wurde schon auf Grund von thermochemischen Messungen von A. v. WEINBERG bemerkt (Ber. dtsch. chem. Ges. 53, 1523 [1920]).

Wir wählen zwei von den Invarianten, etwa φ_1 und φ_3 , als unabhängige aus, wofür man findet:

	φ_1	φ_3
T_{xy}	$-2\varphi_1 - 2\varphi_3$	$-\varphi_1 - \varphi_3$
T_{xz}	$+4\varphi_1 + 2\varphi_3$	$-\varphi_3$
T_{yz}	$-\varphi_1$	$+\varphi_1 + 3\varphi_3$

Als Lösung der Säkulardeterminante

$$\begin{vmatrix} -2(CN) + 4(CH) - (NH) - \lambda & -2(CN) + 2(CH) \\ -(CN) + (NH) & -(CN) - (CH) + 3(NH) - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

ergibt sich leicht

$$W = H'_1 - \frac{3}{2}(CN) + \frac{3}{2}(CH) + (NH) \pm \sqrt{\frac{9}{4}(CN)^2 + \frac{25}{4}(CH)^2 + 4(NH)^2 - \frac{9}{2}(CN)(CH) - 8(CH)(NH)}. \quad (70)$$

Man erhält also statt der drei chemischen Valenzschemata zwei physikalisch verschiedene Zustände, deren Energien sehr kompliziert von den drei Austauschintegralen abhängen. HEITLER und RUMER diskutieren nun diese Formel folgendermaßen: Läßt man N in große Entfernung rücken [d. h. (CN) klein] und nimmt (CH) , das dem Austausch von Nichtnachbarn entspricht, als verschwindend an, so folgt

$$W = H'_1 - (NH) - \frac{3}{2}(CN) + \dots,$$

was Bildung eines (ungesättigten) Moleküls NH bedeutet, das dann von dem C -Atom angezogen wird.

IV. Andere Fälle. Als weiteres Beispiel betrachten wir die Bildung des Moleküls



wo A_1, A_2 zwei n -wertige und H_1, H_2 zwei einwertige Atome sind.

Für $v=0$ ergibt sich aus dem Valenzschema:

$$\begin{cases} 1. & \begin{matrix} x & y & z & t \\ H_1 - A_1 \text{---} A_2 - H_2 & \varphi_1 = [x, y] [y, z]^{n-1} [z, t] \end{matrix} \\ 2. & \begin{matrix} H_2 - A_1 \text{---} A_2 - H_1 & \varphi_2 = [t, y] [y, z]^{n-1} [z, x] \end{matrix} \\ 3. & \begin{matrix} A_1 \text{---} A_2 & H_1 - H_2 & \varphi_3 = [y, z]^n [x, t] \end{matrix} \end{cases}$$

mit

$$\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 = 0.$$

Wir wählen wieder zwei von den Invarianten als unabhängige aus, z. B. φ_1, φ_3 , wofür man findet:

	φ_1	φ_3
T_{xy}	$-\varphi_1$	$n\varphi_1 + n\varphi_3$
T_{xz}	$(n-1)\varphi_1 - \varphi_3$	$-n\varphi_1$
T_{xt}	$\varphi_1 + \varphi_3$	$-\varphi_3$
T_{yz}	$(2-n)\varphi_1 + \varphi_3$	$-n\varphi_3$
T_{yt}	$(n-1)\varphi_1 - \varphi_3$	$-n\varphi_1$
T_{zt}	$-\varphi_1$	$n\varphi_1 + n\varphi_3$

und damit lauten die Bindungsgleichungen:

$$\begin{aligned} & \{-(H_1 A_1 + (n-1)(H_1 A_2) + (H_1 H_2) + (2-n)(A_1 A_2) + (n-1)(A_1 H_2) \\ & - (A_2 H_2) - \lambda)\} \varphi_1 + \{-(H_1 A_2) + (H_1 H_2) + (A_1 A_2) - (A_1 H_2)\} \varphi_2 = 0 \\ & \quad \{n(H_1 A_1) - n(H_1 A_2) - n(A_1 H_2) + n(A_2 H_2)\} \varphi_1 \\ & \quad + \{n(H_1 A_1) - (H_1 H_2) - n(A_1 A_2) + n(A_2 H_2) - \lambda\} \varphi_2 = 0, \end{aligned}$$

woraus sich die Energie zu

$$\begin{aligned} W = H'_1 - (n-1)(A_1 A_2) + \left(\frac{n-1}{2}\right) \{ & (H_1 A_1) + (H_1 A_2) \\ & + (A_1 H_2) + (A_2 H_2)\} \pm \sqrt{\mathcal{A}}, \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \end{array} \right\} (71)$$

ergibt, wo

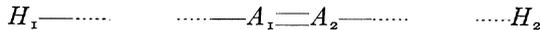
$$\begin{aligned} \mathcal{A} = & \{(A_1 A_2) + (H_1 H_2)\}^2 \\ & - \{(A_1 A_2) + (H_1 H_2)\} \{(H_1 A_1) + (H_1 A_2) + (A_1 H_2) + (A_2 H_2)\} \\ & + \left(\frac{n+1}{2}\right)^2 [\{(H_1 A_1) + (A_2 H_2)\}^2 + \{(H_1 A_2) + (A_1 H_2)\}^2] \\ & + \frac{1-2n-n^2}{2} \{(H_1 A_1) + (A_2 H_2)\} \{(H_1 A_2) + (A_1 H_2)\}. \end{aligned}$$

Um diese Formel diskutieren zu können, müssen wir wieder plausible Annahmen über die Zustände machen; betrachten wir insbesondere eine Atomanordnung, wie sie dem Valenzschema 1 entspricht, und vernachlässigen den Austausch zwischen Nichtnachbarn, d. h. $(H_1 H_2) = 0$, $(H_1 A_2) = 0$, $(H_2 A_1) = 0$, so vereinfacht sich der Energieausdruck zu:

$$\begin{aligned} W = H'_2 - (n-1)(A_1 A_2) + \frac{n-1}{2} \{ & (H_1 A_1) + (A_2 H_2)\} \\ & \pm \sqrt{(A_1 A_2)^2 - (A_1 A_2) \{(H_1 A_1) + (A_2 H_2)\} + \left(\frac{n-1}{2}\right)^2 \{(H_1 A_1) + (A_2 H_2)\}^2} \end{aligned} \quad \left. \right\} (72)$$

(analog bei Bevorzugung der Anordnung 2, etwas anders jedoch bei Betrachtung von 3).

Nun entfernen wir zunächst die beiden H -Atome weit von den A -Atomen:



also $(H_1 A_1)$, $(A_2 H_2) \ll (A_1 A_2)$, und entwickeln dann die Wurzel bis zum linearen Glied in der kleinen Größe $(H_1 A_1) + (A_2 H_2)$; es folgt (nur das — Zeichen kommt für Bindung in Frage)

$$W_1 = H'_1 - n(A_1 A_2) + \frac{n}{2} \left((A_1 H_1) + (A_2 H_2) \right). \quad (73)$$

Dann trennen wir die beiden H — A -Gruppen voneinander:

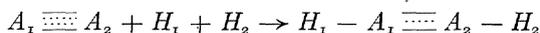


also $(A_1 A_2) \ll (A_1 H_1)$, $(A_2 H_2)$, wofür sich ergibt:

$$W_2 = H'_1 - (A_1 H_1) - (A_2 H_2) - \frac{n^2-2}{n+1} (A_1 A_2). \quad (74)$$

Man kann dies Ergebnis so deuten: Der Wert W_1 , der weit entfernten H -Atomen entspricht, zeigt, daß im Grenzfall völliger Abtrennung

dieser H -Atome das gesättigte Molekül A_1A_2 mit n -facher Bindung zurückbleibt, daß aber bei Annäherung die beiden H -Atome zunächst abgestoßen werden. Dagegen werden sie, wie die zweite Formel (für W_2) zeigt, bei großer Annäherung an A_1 bzw. A_2 von diesen Atomen angezogen; dabei herrscht zwischen den beiden A -Atomen dann Anziehung, wenn $n \equiv 2$ ist, sonst Abstoßung. Hieraus ist auf die Existenz einer Aktivierungswärme für den Prozeß



zu schließen, d. h. eines Energieberges bei der Annäherung der H -Atome an das A_1A_2 -Molekül¹.

Man sieht hieraus schon, daß die formale Ausrechnung der Bindungsgleichungen für verwickeltere Fälle nur eine Frage der Geduld und Sorgfalt ist. Eins der kompliziertesten Beispiele, das behandelt ist, ist das *Hydrazin*:



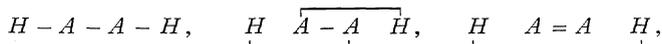
für gesättigten Zustand ($v=0$).

Hier hat man 21 Invarianten, von denen sechs linear unabhängig sind, ebenso groß ist die Anzahl der Bindungsgleichungen. Natürlich ist eine Diskussion der Energie als Funktion sämtlicher Atomlagen praktisch undurchführbar und selbst in Beschränkung auf Grenzfälle noch sehr verwickelt, soll daher hier unterbleiben.

II. Kritische Betrachtungen.

Man kommt zu einer sehr verschiedenen Beurteilung der voranstehenden Theorie, je nachdem ob man Wert darauf legt, zu einem Verständnis der wunderbaren Gültigkeit des Valenzschemas in der organischen Chemie zu gelangen, oder die bunte Mannigfaltigkeit der in der anorganischen Chemie auftretenden Bindungsverhältnisse zu erklären wünscht. Es erscheint ungeheuer unwahrscheinlich, daß die

¹ W. HEITLER hat neuerdings (Phys. Rev. 38, 243 [1931]) an diesem Beispiel mit 2-wertigen Atomen A ein weitergehendes Ergebnis erhalten. Denkt man sich nämlich die räumliche Anordnung der drei Valenzzustände gleich, so hat man die Schemata



von denen offenbar nur das erste dem Sinn der chemischen Formel entspricht. Unter der Annahme, daß die Austauschintegrale von Nachbaratomen gleich, alle ändern aber zu vernachlässigen sind, kann man die Wahrscheinlichkeiten berechnen, für einen Zustand bestimmter Energie das System in einem der drei reinen Valenzzustände vorzufinden. Das Ergebnis ist, daß im Energiezustand, der Anziehung entspricht, der „vernünftige“ Valenzzustand eine ganz überwiegende Wahrscheinlichkeit hat. Ähnliches wurde auch an einem komplizierteren Beispiel festgestellt. Hierdurch wird der Sinn des Gebrauchs der chemischen Formeln im Rahmen der Theorie sehr schön beleuchtet.

völlige kombinatorische Übereinstimmung der Spininvarianten (reinen Valenzzustände) mit dem Schema der Valenzstriche Zufall sein sollte, und daß man durch einen ganz anderen theoretischen Gedankengang auf ein isomorphes Abbild anderen Inhalts stoßen könnte.

Man kann also von diesem Standpunkt aus getrost daran glauben, daß der eingeschlagene Weg in rohen Zügen und in hinreichend einfachen Fällen das Richtige trifft und daß durch seine Ausgestaltung und Verfeinerung der Anschluß an die Erfahrung auch in den zunächst noch widerspenstigen Fällen erreicht werden wird. Dabei muß man sich vor Augen halten, daß die Störungstheorie, auf der alle vorangehenden Betrachtungen beruhen, eigentlich nur für den Grenzfall schwacher Kopplung gilt und dabei nur die „nullte“ Näherung darstellt. Wie wir schon in der Einleitung betont haben, kommen sich aber bei den fertigen Molekülen, besonders in der anorganischen Chemie, die Kerne der Atome oft sehr nahe, so daß alle quantitativen Aussagen unserer Näherung hinfällig werden. Das betrifft insbesondere die energetische Reihenfolge der entstehenden Zustände; wenn die nullte Näherung z. B. für größere Entfernung einen bestimmten Zustand als den stabilsten bezeichnet, so kann dieser bei Annäherung sich mit einem anderen „kreuzen“, der dann das wirklich stabile Molekül mit anderer Spinkonfiguration liefert.

Es ist also unbedingt nötig, zum mindesten die nächste Näherung der Störungsgleichungen zu berücksichtigen. Dies ist von EISENSCHITZ und LONDON¹ (für das H_2 -Molekül) durchgeführt worden und mit etwas anderer Methode von LENNARD-JONES². Man kann die in nächster Näherung auftretenden Kraftwirkungen beschreiben als den Einfluß der Deformierbarkeit der einzelnen Atome. In der von uns behandelten nullten Näherung werden ja die Wechselwirkungen so ausgerechnet, als ob die Ladungsdichten (genauer: die spinfreien Eigenfunktionen) der einzelnen Atome durch gegenseitige Einwirkung nicht beeinflusst werden. In nächster Näherung sind gerade diese Störungen (Verzerrungen) in Rücksicht zu ziehen; ja, in Wirklichkeit überwiegen diese Deformationskräfte, die mit der VAN DER WAALSSchen Anziehung zusammenhängen, bei größeren Atomabständen die Austauschkräfte, da sie einer Potenz der Entfernung (nämlich r^{-6}) proportional sind (nicht exponential abfallen). Hierdurch bekommt man zum mindesten andeutungsweise den Einfluß der wechselseitigen Deformation der Elektronenhüllen und kann feststellen, ob zwei bestimmte Energiewerte bei Annäherung die Tendenz zeigen, sich zu nähern oder zu entfernen bzw. gar zu durchkreuzen.

Ferner muß man sich vor Augen halten, daß die voranstehende Theorie noch eine weitere Reihe von einschränkenden Annahmen enthält. Vor allem wird so getan, als ob die paarweise abgesättigten Spins

¹ EISENSCHITZ, R. u. F. LONDON: Z. Physik **60**, 491 (1930).

² LENNARD-JONES, J. E.: Trans. Farad. Soc. **25**, 668 (1929).

eines Atoms überhaupt nichts zur Wechselwirkung zwischen den Atomen beitragen. Sodann haben wir vorausgesetzt, daß die Atome in den betrachteten Zuständen nicht weiter entartet sind. Mögliche Entartungen sind erstens: solche, die von einem Bahndrehmoment der Atome herrühren (das Atom ist im $P, D \dots$ Zustand, d. h. $L = 1, 2 \dots$) und zweitens: solche, die von der Gleichheit zweier Atome herrühren. Über diese verschiedenen Möglichkeiten wollen wir jetzt noch einige ergänzende Bemerkungen anfügen.

Um den Einfluß eines Elektronenpaares mit abgesättigtem Spin zu studieren, betrachten wir den einfachsten denkbaren Fall¹: HeH .

Das Elektron des H -Atoms sei mit 1, die beiden Elektronen des He -Atoms mit 2, 3 bezeichnet. Dann sind die Eigenfunktionen:

$$\left. \begin{aligned} H &: u_a(x_1) \varphi_a(\sigma_1) \\ He &: u_b(x_2, x_3) \varphi_b(\sigma_2, \sigma_3). \end{aligned} \right\} \quad (75)$$

Im Grundzustand ist dabei u_b symmetrisch (also φ_b antisymmetrisch). Setzen wir nun

$$\begin{aligned} u_a u_b &= u(x_1 | x_2, x_3) \\ \varphi_a \varphi_b &= \varphi(\sigma_1 | \sigma_2, \sigma_3), \end{aligned}$$

so ist u in x_2, x_3 symmetrisch, φ in σ_2, σ_3 antisymmetrisch. Wir nehmen als Ansatz für die antisymmetrische Eigenfunktion

$$\chi = u\varphi - T_1 u\varphi - T_2 u\varphi,$$

wo T_1, T_2 die Vertauschungen des Elektrons 1 mit 2 bzw. 3 bedeuten:

$$T_1 = (12), \quad T_2 = (13);$$

χ lautet also ausführlich:

$$\left. \begin{aligned} \chi &= u(x_1 | x_2, x_3) \varphi(\sigma_1 | \sigma_2, \sigma_3) \\ &- u(x_2 | x_1, x_3) \varphi(\sigma_2 | \sigma_1, \sigma_3) \\ &- u(x_3 | x_2, x_1) \varphi(\sigma_3 | \sigma_2, \sigma_1) \end{aligned} \right\} \quad (76)$$

und man überzeugt sich leicht, daß dieser Ausdruck tatsächlich bei jeder Transposition der Elektronen das Vorzeichen ändert.

Setzt man wie in Abschnitt 6 zur Abkürzung $H-EG=K$, so hat man die Austauschintegrale

$$\left. \begin{aligned} K_1 &= \int u^* K u d\tau \\ K_T &= \int u^* K T u d\tau \end{aligned} \right\} \quad (77)$$

wo T eine der Transpositionen T_1, T_2 ist, die beide dasselbe Integral ergeben.

Die Bindungsgleichungen lauten dann:

$$\begin{aligned} K_1 \varphi + K_T (T_1 \varphi + T_2 \varphi) &= 0, \\ K_1 T_1 \varphi + K_T (T_1^2 \varphi + T_2 T_1 \varphi) &= 0, \\ K_1 T_2 \varphi + K_T (T_1 T_2 \varphi + T_2^2 \varphi) &= 0. \end{aligned}$$

¹ Behandelt in der schon zitierten Zusammenfassung: HEITLER, W.: Physik. Z. 31, 185 (1930).

Nun ist aber

$$T_1^2 = T_2^2 = 1,$$

und wegen der Antisymmetrie von φ in den hinteren Argumenten

$$T_1 T_2 \varphi = -T_1 \varphi, \quad T_2 T_1 \varphi = -T_2 \varphi.$$

Also erhält man:

$$\left. \begin{aligned} K_1 \varphi + K_T (T_1 \varphi + T_2 \varphi) &= 0, \\ K_1 T_1 \varphi + K_T (\varphi - T_2 \varphi) &= 0, \\ K_1 T_2 \varphi + K_T (\varphi - T_1 \varphi) &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (78)$$

Wenn wir nun für $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ die Werte $+, -$ einsetzen, so sieht man, daß φ nur zweier Werte fähig ist:

$$\left. \begin{aligned} \varphi(+|+-) &= \varphi_+ \\ \varphi(-|+-) &= \varphi_- \end{aligned} \right\} \quad (79)$$

und durch die Transpositionen T_1, T_2 entstehen daraus:

$$T_1 \varphi = \begin{cases} \varphi_+ \\ 0 \end{cases}, \quad T_2 \varphi = \begin{cases} 0 \\ \varphi_- \end{cases}.$$

Geht man mit diesen Werten in (78) ein, so reduzieren sich diese Gleichungen auf die zwei unabhängigen Aussagen:

$$(K_1 + K_T) \varphi_+ = 0, \quad (K_1 + K_T) \varphi_- = 0.$$

Man hat also eine Doppelwurzel, gegeben durch $K_1 + K_T = 0$ oder

$$H_1 - E G_1 + H_T - E G_T = 0,$$

wo, wenn die u normiert sind, $G_1 = 1$ ist.

Führen wir nun die Störungsenergie

$$H'_1 = H_1 - E_0, \quad H'_T = H_T - E_0 G_T$$

ein, so erhält man für die Bindungsenergie

$$W = E - E_0 = \frac{H'_1 + H'_T}{1 + G_T}. \quad (80)$$

Über die hier auftretenden Integrale läßt sich dasselbe wie in der allgemeinen Theorie sagen: wenn man die Kopplung zwischen den beiden Elektronen des He vernachlässigt, also

$$u_b(x_2, x_2) = v(x_2) v(x_3)$$

(wo v die normierte Grundfunktion des Wasserstoffatoms für Kernladung z ist) annimmt, dann sind die Integrale mit den entsprechenden für das H_2 -Molekül identisch. Berücksichtigt man aber die Wechselwirkung der beiden He -Elektronen, so werden die Eigenfunktionen zwar numerisch etwas anders werden, aber dem allgemeinen Typus und Vorzeichen nach dieselben bleiben. Vergleicht man nun dieses mit den entsprechenden Formeln beim Wasserstoff, so sieht man, daß das Vorzeichen vor den Austauschintegralen genau das des Falles $v=2$ (Formel [35a] für E_2) ist, daß also eine Abstoßung von gleicher Größenordnung vorhanden ist.

Wenn man dieses an sich befriedigende Resultat auf den allgemeinen Fall überträgt, so kommt man zu folgender Schwierigkeit: Man denke sich den Fall, daß ein Atom ein abgesättigtes Elektronenpaar und ein Elektron als überschüssiges Valenzelektron hat. Wir haben dann in dem voranstehenden Abschnitt immer nur mit dem letzteren gerechnet, den Einfluß des Paares aber ganz weggelassen; sind nun aber alle drei Elektronen in derselben BOHRschen Schale (gleiche Hauptquantenzahl), so ist kein Grund vorhanden, daß die Austauschwirkung des Paares mit einem Elektron des anderen Atoms größenordnungsmäßig kleiner ist als die des Einzelelektrons. In diesen Fällen wären also zu den Anziehungsgliedern, die von den Valenzelektronen herrühren, Abstoßungsglieder der Paare hinzuzufügen, die vermutlich von gleicher Größenordnung sind. Man sieht also, daß in solchen Fällen die alleinige Betrachtung der ungepaarten oder Valenzelektronen nicht ausreicht¹. Dagegen werden Elektronenpaare, die zu einer BOHRschen Schale mit *kleinerer* Hauptquantenzahl gehören, keinen merklichen Beitrag zur Bindung liefern, weil sich ihre Ladungswolken nicht weit genug erstrecken. Letzteres ist ausführlich in der Arbeit von DELBRÜCK² durch Berechnung des Li_2 -Moleküls bestätigt worden. Die systematische Mitberücksichtigung der gepaarten Elektronen ist in WEYLS erster Mitteilung implizite mit enthalten und läßt sich wohl auch noch in eine rechnerisch bequeme Form bringen.

Über die Wechselwirkung von Atomen, deren Grundzustand nicht ein *S*-Zustand ist oder die in einem Anregungszustand sind, gibt es eine ganze Reihe von Untersuchungen, in denen die zwei möglichen Entartungen der ungekoppelten Atome berücksichtigt werden: einmal die Vertauschbarkeit gleicher Kerne (die sogenannte Resonanzentartung) und zweitens die Richtungsentartung bei einem Drehimpuls $L > 0$ ($P, D \dots$ Terme). Für zwei wasserstoffartige Atome, d. h. solche mit einem Leuchtelektron, ist die Wechselwirkungsenergie in verschiedenen Fällen ausgerechnet worden: von HYLLERAAS³ für zwei *H*-Atome im 1 *S*- und 2 *S*-Zustande, wo also nur Resonanz-, aber keine Richtungsentartung besteht; die zufällige Entartung beim Wasserstoffatom (die Werte $l=0, l=1$ gehören zur selben Energie, von magnetischen Feinstrukturen abgesehen) wurde nicht berücksichtigt. Er fand vier Zu-

¹ Hiernach wäre z. B. die Bindung eines O_2 -Moleküls nicht erklärbar, weil im *O*-Atom gerade ein Elektronenpaar mit antiparallelem Spin und ein Paar mit parallelem Spin mit gleicher Hauptquantenzahl vorhanden sind. Um in solchen Fällen die Bindung zu erklären, hat HEITLER (Naturwiss. 17, 546 [1929]) die Wirkung der Aufhebung der Richtungsentartung herangezogen; es handelt sich ja um *p*-Elektronen ($l=1$), was mit einer Entartung der magnetischen Quantenzahl verknüpft ist. Siehe die folgenden Ausführungen im Text.

² loc. cit. S. 389, Anm. 2.

³ loc. cit. S. 389, Anm. 2.

stände, von denen zwei Anziehung ergaben, und zwar sind diese in den Kernen symmetrisch, in den Elektronen der eine symmetrisch, der andere antisymmetrisch.

Diese Rechnungen wurden von KEMBLE u. ZENER¹ für das Wasserstoffatom vervollständigt, indem sie die genannte zufällige Entartung (vier Zustände gleicher Energie: $l=0, m=0$; $l=1, m=0, \pm 1$) mitberücksichtigt haben. Man erhält acht einfache und vier zweifach entartete Zustände², wobei die Säkulardeterminante von selbst in lineare und quadratische Faktoren zerfällt³. BARTLETT⁴ hat den Fall zweier *H*-Atome mit je einem *p*-Elektron behandelt. Er bekam vier *II*-Zustände mit Anziehung, sechs *Σ*-Zustände, von denen zwei Anziehung geben (und zwar ist unter diesen der tiefste), endlich zwei *A*-Zustände mit Abstoßung.

Die Wichtigkeit der durch Richtungsentartung entstehenden Bindung hat zuerst HEITLER⁵ betont im Hinblick auf die Fälle beim *O*₂-Molekül, wo in der äußeren Schale des *O*-Atoms gerade zwei gepaarte und zwei ungepaarte Elektronen da sind, deren Wirkung auf Grund des Spinaustausches sich nach obigen Überlegungen gerade aufheben würde. In diesem Falle ist die Richtungsentartung zur Erklärung der Anziehung ganz wesentlich, und HEITLER hat in seiner zusammenfassenden Darstellung⁶ die allgemeinen Formeln für den Fall zweier Atome gruppentheoretisch abgeleitet, doch ist aus Mangel an Kenntnis der auftretenden Wechselwirkungsintegrale eine strenge Diskussion noch nicht durchgeführt worden.

Man kann aber versuchen, sich anschaulich ein Bild von dem Zustandekommen solcher „Bahnvalenzen“ (orbital valency) zu machen. Aus den Arbeiten von KEMBLE-ZENER und BARTLETT geht deutlich hervor, daß die Anziehung dadurch zustande kommt, daß die Aufhebung der Richtungsentartung die im *P*-Zustand nicht kugelsymmetrischen Elektronenwolken jedes Atoms gegen die Kernverbindungsline orientiert; und nur solche Zustände führen zur Anziehung, bei denen

¹ KEMBLE, E. C. u. C. ZENER: *Physic. Rev.* **33**, 512 (1929).

² Es handelt sich um acht *Σ* und vier *Π*-Terme, wobei die *Σ, Π, Δ . . .* Symbole für die Werte 0, 1, 2 . . . der Komponente des Elektronendrehimpulses um die Kernverbindungsline sind.

³ Man kann allgemein zeigen, daß bei Vernachlässigung der Resonanzentartung die Säkulargleichung immer in lineare Gleichungen zerfällt (BORN, M.: loc. cit. S. 389, Anm. 5). Das Auftreten von quadratischen Faktoren beruht also hier nur auf der Berücksichtigung des Kernaustausches.

⁴ BARTLETT, J. H. jr.: *Physic. Rev.* **37**, 507 (1931).

⁵ HEITLER, W.: loc. cit. S. 442, Anm. 1. Zu gleicher Zeit auch von LENNARD-JONES (loc. cit. S. 439, Anm. 2) bemerkt.

⁶ loc. cit. S. 440, Anm. 1. Außer dem Fall zweier Atome kann man auch den Fall mehrerer Atome, von denen eines im *P*-Zustand ist, die übrigen im *S*-Zustand sind, wenn sie auf einer Geraden angeordnet sind, behandeln, siehe M. BORN, loc. cit. S. 389, Anm. 5.

gerade Maxima der Elektronendichte von jedem Atom aufeinander zu gerichtet sind (d. h. wo die Funktionen u_a und u_b der Elektronenlage in einem Raumteil übereinandergreifen). PAULING¹ und SLATER² haben diese Verhältnisse anschaulich weiter entwickelt und damit eine Reihe von komplizierten mehratomigen Molekülen behandelt. Beim *P*-Zustand hat man drei Eigenfunktionen, die sich infolge der Störung mit ihren Symmetrieachsen senkrecht gegeneinanderstellen werden. Man hat so das Bild von gerichteten, aufeinander senkrechten Valenzen und kann dies benutzen, um z. B. die Dreiecksform des Wassermoleküls und verwandte Erscheinungen zu erklären³. Doch sind die entsprechenden Rechnungen noch zu wenig durchgeführt, als daß sie hier wiedergegeben werden können.

Als letzten Punkt besprechen wir die Bindungen, die man weder in die Klasse der Ionen-, noch der Atombindung eindeutig einordnen kann. Eine ausgeführte Behandlung dieses Falles liegt nicht vor, doch ist klar, wie man vorzugehen hat: man bilde eine Linearkombination aus den Eigenfunktionen, die dem Atom- bzw. Ionenzustand entsprechen⁴ und mache dann die übliche Störungsrechnung.

Es ist zu hoffen, daß eine systematische Durchführung aller dieser Verallgemeinerungen zu einer vollständigen Erklärung der chemischen Bindungskräfte führen wird, die die hier erläuterte Deutung des Valenzschemas durch die Spininvarianten als Gerüst enthält.

¹ PAULING, L.: J. Amer. Chem. Soc. **53**, 1367 (1931).

² SLATER, J. C.: Physic. Rev. **37**, 481 (1931).

³ Der Gedanke, daß die gerichtete Valenz im freien Atom bereits vorgebildet ist, scheint dem Verfasser nicht richtig zu sein. Was dem Atom im *P*-Zustand charakteristisch ist, ist nur die Zahl 3 des Entartungsgrades, die räumliche Richtung der Valenz hängt aber dann durchaus von der Art der Störung durch die Nachbaratome ab, die sich an das betrachtete Atom anlegen. Es wird auch bei Berücksichtigung der *P*-Valenz nicht anders sein als schon bei den Spinvalenzen: auch hier hing bereits die Energie in jedem Zustand von den Entfernungen sämtlicher beteiligter Atome, und zwar im allgemeinen nicht linear ab. Die entstehende Konfiguration ist die kleinste Energie und wird als solche daher im allgemeinen die höchste Raumsymmetrie haben, die mit der Vertauschungssymmetrie der Atome verträglich ist. Während nun bei Atomen im *S*-Zustand die Störung durch ein Nachbaratom die Raumsymmetrie der Ladungsverteilung nicht ändert, erzeugt sie im Falle eines *P*-Zustandes eine bestimmte Linearkombination der vorher entarteten drei Eigenfunktionen und damit eine Auszeichnung der drei aufeinander senkrechten Raumrichtungen. Dies zusammen mit der durch die Spinverteilung gegebenen Absättigungstendenz kann dann wohl zu Erscheinungen führen, wie sie PAULING und SLATER beschreiben.

⁴ Siehe die in Anm. 1 dieser Seite zitierte Abhandlung von PAULING.

Inhalt der Bände 1–10.

I. Namenverzeichnis.

	Band	Seite
Auerbach, Friedrich (Berlin), Die neuen Wandlungen der Theorie der elektrolytischen Dissoziation	1	228–255
Bartels, J. (Berlin-Eberswalde), Die höchsten Atmosphärenschichten	7	114–157
— Geophysikalischer Nachweis von Veränderungen der Sonnenstrahlung	9	38–78
Becker, F. (Potsdam), Über interstellare Massen und die Absorption des Sternlichtes im Weltraum	9	1–37
— und Grottrian, W. (Potsdam), Über die galaktischen Nebel und den Ursprung der Nebellinien	7	8–91
Benedicks, C. (Stockholm), Jetziger Stand der grundlegenden Kenntnisse der Thermoelektrizität	8	25–68
Bjerrum, Niels (Kopenhagen), Die elektrischen Kräfte zwischen den Ionen und ihre Wirkungen	5	125–145
Bodenstein, Max (Hannover), Chemische Kinetik	1	197–209
— Photochemie	1	210–227
Boegehold, H. (Jena), Über die Entwicklung der Theorie der optischen Instrumente seit ABBE	8	69–146
Bonhoeffer, K. F. (Berlin), Über die Eigenschaften der freien Wasserstoffatome	6	201–230
Born, Max (Göttingen), Chemische Bindung und Quantenmechanik .	10	387–444
Braunbek, W. (Stuttgart), Zustandsgleichung und Zustandsbegrenzung des festen Körpers	6	124–154
Brill, A. (Neubabelsberg), Die Strahlung der Sterne	3	1–37
Brodhun, E. (Berlin), Die Entwicklung der Photometrie in diesem Jahrhundert	6	231–278
Brüche, E. (Berlin), Freie Elektronen als Sonden des Baues der Molekülen	8	185–228
ten Bruggencate, P. (Greifswald), Die veränderlichen Sterne	10	1–83
v. Brunn, A. (Danzig-Langfuhr), Der empirische Zeitbegriff	4	70–85
Cassel, H. (Berlin), Zur Kenntnis des adsorbierten Aggregatzustandes	6	104–123
Coehn, Alfred (Göttingen), Kontaktpotential	1	175–196
Dehlinger, Ulrich (Stuttgart), Röntgenforschung in der Metallkunde .	10	325–386
Estermann, I. (Hamburg), Elektrische Dipolmomente von Molekülen	8	258–306
Eucken, A. (Breslau), Der NERNST sche Wärmesatz	1	120–162
Franck, J. (Göttingen), Neuere Erfahrungen über quantenhaften Energieaustausch bei Zusammenstößen von Atomen und Molekülen	2	106–123
Freundlich, Erwin (Potsdam), Die Energiequellen der Sterne	6	27–43
Frumkin, A. (Moskau), Die Elektrokapillarkurve	7	235–275

	Band	Seite
Gerlach, Walther (Tübingen), Magnetismus und Atombau	2	124—146
— Atomstrahlen	3	182—198
Grammel, R. (Stuttgart), Neuere Untersuchungen über kritische Zustände rasch umlaufender Wellen	1	92—119
Grotian, 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
Halpern, O. (Leipzig), s. unter Thirring.		
Hanle, W. (Göttingen), Die magnetische Beeinflussung der Resonanzfluoreszenz	4	214—232
— und K. Larché (Jena), Die Lichtausbeute bei Stoßanregung	10	285—324
Heckmann, G. (Göttingen), Die Gittertheorie der festen Körper	4	100—153
Henning, F. (Berlin-Lichterfelde), Wärmestrahlung	1	163—174
— Erzeugung und Messung tiefer Temperaturen	2	88—105
Hertz, Paul (Göttingen), Statistische Mechanik	1	60—91
Herzberg, Gerhard (Darmstadt), Die Prädissoziation und verwandte Erscheinungen	10	207—284
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
Houtermans, F. G. (Berlin-Charlottenburg), Neuere Arbeiten über Quantentheorie des Atomkerns	9	123—221
Hückel, E. (Zürich), Zur Theorie der Elektrolyse	3	199—276
Hund, F. (Leipzig), Molekelbau	8	147—184
Jeffreys, Harold (Cambridge), The origin of the solar system	7	1—7
Johnsen, A. (Berlin), Fortschritte im Bereich der Kristallstruktur	1	270—297
Jordan, P. (Hamburg), Die Lichtquantenhypothese. Entwicklung und gegenwärtiger Stand	7	158—208
Kallmann, H. und Mark, H. (Berlin-Dahlem), Der COMPTONSche Streuprozeß	5	267—325
Katz, J. R. (Kopenhagen), Quellung I. Teil	3	316—404
— Die Quellung II. Teil	4	154—213
Kienle, Hans (Göttingen), Die astronomischen Prüfungen der allgemeinen Relativitätstheorie	3	55—66
Kirsch, G. (Wien), Atomzertrümmerung	5	165—191
Kneser, H. O. (Marburg), Der aktive Stickstoff	8	229—257
Kohl, K. (Erlangen), Über ungedämpfte elektrische Ultrakurzwellen	9	275—341
Kohlrausch, K. W. F. (Graz), Der experimentelle Beweis für den statistischen Charakter des radioaktiven Zerfallsgesetzes	5	192—212
Kopff, A. (Heidelberg), Das Milchstraßensystem	2	50—81
— (Berlin-Dahlem), Probleme der fundamentalen Positionsastonomie	8	1—24
Kratzer, A. (Münster), Stand der Theorie der Bandenspektren	1	315—334

	Band	Seite
Lanczos, Cornel (Frankfurt a. M. z. Z. Lafayette, Indiana), Die neue Feldtheorie Einsteins	10	97—132
Landé, Alfred (Tübingen), Fortschritte beim ZEEMAN-Effekt	2	147—162
Larché, K. s. unter Hanle, W.		
Laski, G. (Berlin), Ultrarotforschung	3	86—115
Laue, M. v. (Berlin-Zehlendorf), Röntgenstrahlenspektroskopie	1	256—269
— Die dynamische Theorie der Röntgenstrahlinterferenzen in neuer Form	10	133—158
Mark, H. , s. unter Kallmann, H.		
Masing, G. und Polanyi, M. (Berlin), Kaltreckung und Verfestigung	2	177—245
Meitner, Lise (Berlin-Dahlem), Der Zusammenhang zwischen β - und γ -Strahlen	3	160—181
Meyermann, B. (Göttingen), Die Schwankungen unseres Zeitmaßes	7	92—113
Minkowski, R. (Hamburg) und Sponer, H. (Göttingen), Über den Durchgang von Elektronen durch Atome	3	67—85
Noddack, I. und W. (Charlottenburg), Das Rhenium	6	333—373
Orthmann, W. (Berlin), Kritische Arbeiten zur elektrostatischen Theorie der starken Elektrolyte	6	155—200
Paneth, Fritz (Berlin), Das periodische System der chemischen Elemente	1	362—403
— Über das Element 72 (Hafnium)	2	163—176
Pease, F. G. (Pasadena, Cal.), Interferometer Methods in Astronomy	10	84—96
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), 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 Photolumineszenz	1	335—361
— Lichtelektrische Ionisierung von Gasen	5	146—164
Rupp, E. (Berlin), Experimentelle Untersuchungen zur Elektronenbeugung	9	79—122
Sack, H. (Leipzig), Dipolmoment und Molekularstruktur	8	307—366
Schmidt, Hermann (Düsseldorf), Die Gesamtwärmestrahlung fester Körper	7	342—383
Schnauder, G. (Potsdam), Entwicklung und Stand der 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
Simon, F. (Berlin), Fünfundzwanzig Jahre NERNSTscher Wärmesatz	9	222—274

	Band	Seite
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
Strömngren, Elis (Kopenhagen), Unsere Kenntnisse über die Bewegungsformen im Dreikörperproblem	4	233—242
Stuart, H. A. (Königsberg z. Z. Berkeley, Cal.), Kerr-Effekt, Lichtstreuung und Molekülbau	10	159—206
Thirring, Hans (Wien), Die Relativitätstheorie	1	26—59
— Die Grundgedanken der neueren Quantentheorie. Erster Teil: Die Entwicklung bis 1926	7	384—431
— und Halpern, O. (Leipzig), Die Grundgedanken der neueren Quantentheorie. Zweiter Teil: Die Weiterentwicklung seit 1926.	8	367—508
Vogt, H. (Heidelberg), Der innere Aufbau und die Entwicklung der Sterne	6	1—26
Wanach, B. (Potsdam), Die Polhöenschwankungen.	2	82—87
Wegener, Alfred (Graz), Ergebnisse der dynamischen Meteorologie.	5	96—124
Wehnelt, A. (Berlin-Dahlem), Die Oxydkathoden und ihre praktischen Anwendungen	4	86—99
Wentzel, Gregor (München), Fortschritte der Atom- und 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 Zusammenstößen (J. Franck, Göttingen)	2	106—123
Atomkern , Neuere Arbeiten über Quantentheorie des (F. G. Houtermans, Berlin-Charlottenburg)	9	123—221
Atomstrahlen (W. Gerlach, Tübingen)	3	182—198
Atomzertrümmerung (G. Kirsch, Wien)	5	165—191
Bandenspektren . Stand der Theorie (R. Kratzer, Münster)	1	315—334
Chemische Bindung und Quantenmechanik (Max Born, Göttingen)	10	387—404
Comptonischer Streuprozess (H. Kallmann und H. Mark, Berlin-Dahlem)	5	267—325

	Band	Seite
Dipolmoment und Molekularstruktur (H. Sack, Leipzig)	8	307—366
Dipolmomente , Elektrische von Molekülen (I. Estermann, Hamburg)	8	258—306
Dissoziation , elektrolytische, neue Wandlungen der Theorie (F. Auerbach, Berlin)	1	228—255
Dissoziationswärme von Gasen, optische Bestimmung (H. Sponer, Göttingen)	6	75—103
Dreikörperproblem , Bewegungsformen (Eliis Strömgren, Kopenhagen)	4	233—242
Dynamische Theorie der Röntgenstrahlinterferenzen in neuer Form (M. v. Laue, Berlin)	10	133—158
Eigenschaften der freien Wasserstoffatome (K. F. Bonhoeffer, Berlin)	6	201—230
Einstein , die neue Feldtheorie (Cornel Lanczos, Frankfurt a. M.), z. Z. Lafayette, Indiana)	10	97—132
Elektrische Ultrakurzwellen, ungedämpfte (K. Kohl, Erlangen)	9	275—341
Elektrizitätsleitung in kristallisierten Stoffen (Bernhard Gudden, Göttingen)	3	116—159
Elektrokapillarkurve (A. Frumkin, Moskau)	7	235—275
Elektrolyse , Theorie (E. Hückel, Zürich)	3	199—276
Elektrolyte , starke, kritische Arbeiten zu ihrer elektrolytischen Theorie (W. Orthmann, Berlin)	6	155—200
Elektrolytische Dissoziation, neue Wandlungen der Theorie (F. Auerbach, Berlin)	1	228—255
Elektronen , Freie als Sonden des Baues der Molekeln (E. Brüche, Berlin)	8	185—228
Elektronenbeugung , experimentelle Untersuchungen (E. Rupp, Berlin)	9	79—122
Elemente , Chemische, periodisches System (Fritz Paneth, Berlin).	1	362—403
Element 72 (Hafnium) (Fritz Paneth, Berlin)	2	163—176
Feldtheorie , die neue Einsteins (Cornel Lanczos, Frankfurt a. M.)	10	97—132
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
Freie Wasserstoffatome , über ihre Eigenschaften (K. F. Bonhoeffer, Berlin)	6	201—230
Fünfundzwanzig Jahre NERNSTscher Wärmesatz (F. Simon, Berlin)	9	222—274
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
Geophysikalischer Nachweis von Veränderungen der Sonnenstrahlung (J. Bartels, Berlin-Eberswalde)	9	38—78
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
Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften. X.		29

	Band	Seite
Ionen, elektrische Kräfte und Wirkungen (Niels Bjerrum, Kopenhagen)	5	125—145
Ionisierung, Lichtelektrische von Gasen (Peter Pringsheim, Berlin)	5	146—164
Interferometer Methods in Astronomy (F. G. Pease, Pasadena, Cal.)	10	84—96
Interstellare Massen und die Absorption des Sternlichtes im Weltraum (Fr. Becker, Potsdam)	9	1—37
Isostasie, Theorie und Entwicklung ihrer Ergebnisse (A. Prey, Prag)	4	30—69
Kaltreckung und Verfestigung (G. Masing und M. Polanyi, Berlin)	2	177—245
Kerr-Effekt, Lichtzerstreuung und Molekülbau (H. A. Stuart, Königsgberg, z. Z. Berkeley, Cal.)	10	159—206
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
Kurzwellen, Ultra-, ungedämpfte elektrische (K. Kohl, Erlangen)	9	275—341
Lichtausbeute bei Stoßanregung, Die (W. Hanle und K. Larché, Jena)	10	285—324
Lichtelektrische Wirkung und Photolumineszenz (Peter Pringsheim, Berlin)	1	335—361
Lichtquantenhypothese, Entwicklung und gegenwärtiger Stand (P. Jordan, Hamburg)	7	158—208
Lichtzerstreuung und Molekülbau, Kerr-Effekt (H. A. Stuart, Königsgberg)	10	159—206
Magnetische Eigenschaften und ferromagnetische Erscheinungen der Stoffe, unsere Kenntnis von ihrer Natur (W. Steinhaus, Charlottenburg)	6	44—74
Magnetismus und Atombau (W. Gerlach, Tübingen)	2	124—146
Mechanik, Statistische (Paul Hertz, Göttingen)	1	60—91
Meßverfahren, photographisches (Paul Seliger, Berlin-Lichterfelde)	5	47—95
— — II. Teil	6	279—332
Metallkunde, Röntgenforschung in der (Ulrich Dehlinger, Stuttgart)	10	325—386
Meteorologie, dynamische, Ergebnisse (Alfred Wegener, Graz)	5	96—124
Milchstraßensystem (A. Kopff, Heidelberg)	2	50—81
Molekelbau (F. Hund, Leipzig)	8	147—184
—, freie Elektronen als Sonden (E. Brüche, Berlin)	8	185—228
Molekularstruktur und Dipolmoment (H. Sack, Leipzig)	8	307—366
Molekülbau und Lichtzerstreuung, Kerr-Effekt (H. A. Stuart, Königsgberg)	10	159—206
Moleküle und Atome, Quantenhafter Energieaustausch bei Zusammenstößen (J. Franck, Göttingen)	2	106—123
—, elektrische Dipolmomente (I. Estermann, Hamburg)	8	258—306
Nebel, galaktische und Ursprung der Nebellinien (Fr. Becker und W. Grotrian, Potsdam)	7	8—91
Nernstscher Wärmesatz (A. Eucken, Breslau)	1	120—162
— —, fünfundzwanzig Jahre (F. Simon, Berlin)	9	222—274
Optische Bestimmung, Dissoziationswärme von Gasen (H. Sponer, Göttingen)	6	75—103

	Band	Seite
Optische Instrumente seit ABBE, ihre Theorie (H. Boegehold, Jena)	8	69—146
Oxydkathoden , praktische Anwendungen (A. Wehnelt, Berlin-Dahlem)	4	86—99
Parallaxenforschung , Entwicklung und Stand (G. Schnauder, Potsdam)	2	19—49
Photochemie (M. Bodenstein, Hannover)	1	210—227
Photolumineszenz und Lichtelektrische Wirkung (Peter Pringsheim, Berlin)	1	335—361
Photometrie , ihre Entwicklung in diesem Jahrhundert (E. Brodhun, Berlin)	6	231—278
Planeten , kleine (G. Stracke, Berlin-Dahlem)	4	1—29
— Strahlung (Erich Schoenberg, Breslau)	5	1—46
Polhöenschwankungen (B. Wanach, Potsdam)	2	82—87
Positionsastronomie , Fundamentale (A. Kopff, Berlin-Dahlem)	8	1—24
Prädissoziation und verwandte Erscheinungen (G. Herzberg, Darmstadt)	10	207—284
Quantenhafter Energieaustausch bei Zusammenstößen von Atomen und Molekülen (J. Franck, Göttingen)	2	106—123
Quantenhypothese , Licht-, Entwicklung und gegenwärtiger Stand (P. Jordan, Hamburg)	7	158—208
Quantenmechanik und chemische Bindung (Max Born, Göttingen)	10	387—444
Quantentheorie des Atomkerns, Neuere Arbeiten (F. G. Houtermans, Berlin-Charlottenburg)	9	123—221
— Grundgedanken I. Teil. (Hans Thirring, Wien)	7	384—431
— — II. Teil (O. Halpern, Leipzig und Hans Thirring, Wien)	8	367—508
Quellung , I. Teil (J. R. Katz, Kopenhagen)	3	316—404
— II. Teil (J. R. Katz, Kopenhagen)	4	154—213
Radioaktives Zerfallsgesetz , experimenteller Beweis für statistischen Charakter (K. W. F. Kohlrausch, Graz)	5	192—212
Radiometerkräfte , neuere experimentelle und theoretische Untersuchungen (G. Hettner, Berlin)	7	209—234
Relativitätstheorie (Hans Thirring, Wien)	1	26—59
— allgemeine, astronomische Prüfungen (Hans Kienle, Göttingen)	3	55—66
Resonanzfluoreszenz , magnetische Beeinflussung (W. Hanle, Göttingen)	4	214—232
Rhenium (I. und W. Noddack)	6	333—373
Röntgenforschung in der Metallkunde (Ulrich Dehlinger, Stuttgart)	10	325—386
Röntgenstrahlinterferenzen in neuer Form, die dynamische Theorie (M. v. Laue, Berlin)	10	133—158
Röntgenstrahlenspektroskopie (M. v. Laue, Berlin-Zehlendorf)	1	256—269
Solar system , the origin (H. Jeffreys, Cambridge)	7	1—7
Sonnenstrahlung , Veränderungen, geophysikalischer Nachweis (J. Bartels, Berlin-Eberswalde)	9	38—78
Spektral- und Atomtheorie (Gregor Wentzel, München)	1	298—314
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
— Die veränderlichen (P. ten Bruggencate, Greifswald)	10	1—83

	Band	Seite
Sternlicht, ihre Absorption im Weltraum und interstellare Massen (Fr. Becker, Potsdam)	9	1—37
Stickstoff, aktiver (H. O. Kneser, Marburg)	8	229—257
Stoßanregung, bei, Die Lichtausbeute (W. Hanle und K. Larché, Jena) Berlin-Dahlem)	10	285—324
Strahlen der Planeten β und γ, Zusammenhang (Lise Meitner, Berlin-Dahlem)	3	160—181
Streuprozeß, COMPTONScher (H. Kallmann und H. Mark, Berlin- Dahlem)	5	267—325
Temperaturen, tiefe, Erzeugung und Messung (F. Henning, Berlin- Lichterfelde)	2	88—105
Thermoelektrizität, Jetziger Stand der grundlegenden Kenntnisse (C. Benedicks, Stockholm)	8	25—68
Ultrakurzwellen, ungedämpfte elektrische (K. Kohl, Erlangen)	9	275—341
Ultrarotforschung (G. Laski, Berlin)	3	86—115
Ungedämpfte elektrische Ultrakurzwellen (K. Kohl, Erlangen)	9	275—341
Ventile und Gleichrichter, Elektrische (Güntherschulze, Charlotten- burg)	3	277—315
Veränderliche Sterne (P. ten Bruggencate, Greifswald)	10	1—83
Verfestigung und Kaltreckung (G. Masing und M. Polanyi, Berlin)	2	177—245
Wärmesatz, NERNSTscher (A. Eucken, Breslau)	1	121—162
— —, fünfundzwanzig Jahre (F. Simon, Berlin)	9	222—274
Wärmestrahlung (F. Henning, Berlin-Lichterfelde)	1	163—174
— fester Körper (Hermann Schmidt, Düsseldorf)	7	342—383
Wasserstoffatome, freie, ihre Eigenschaften (K. F. Bonhoeffer, Berlin)	6	201—230
Wellen, Neuere Untersuchungen über kritische Zustände rasch um- laufender (R. Grammel)	1	92—116
Zustandsgleichung und -begrenzung des festen Körpers (W. Braun- bek, Stuttgart)	6	124—154
Zeemaneffekt, Fortschritte (A. Landé, Tübingen)	2	147—162
Zeitbegriff, empirischer (A. v. Brunn, Danzig-Langfuhr)	4	70—85
Zeitmaß, Schwankungen (B. Meyer mann, Göttingen)	7	92—113
Zerfallsgesetz, radioaktives, experimenteller Beweis für statistischen Charakter (K. W. F. Kohlrausch, Graz)	5	192—212