

Schriftleitung  
der Naturwissenschaften *Hrs.*

# Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften

# ERGEBNISSE DER EXAKTEN NATURWISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON DER  
SCHRIFTFLEITUNG DER „NATURWISSENSCHAFTEN“

ZWÖLFTER BAND

MIT 107 ABBILDUNGEN



BERLIN  
VERLAG VON JULIUS SPRINGER  
1933

ISBN-13:978-3-642-93851-1 e-ISBN-13:978-3-642-94251-8  
DOI: 10.1007/978-3-642-94251-8

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

COPYRIGHT 1933 BY JULIUS SPRINGER IN BERLIN.

SOFTCOVER REPRINT OF THE HARDCOVER 1st EDITION 1933

## Inhaltsverzeichnis.

	Seite
<b>Kohlschütter</b> , Professor Dr. A., Bonn. Spektroskopische Parallaxenforschung . . . . .	1
<b>Tomaschek</b> , Professor Dr. R., Marburg (Lahn). Die Messungen der zeitlichen Änderungen der Schwerkraft . . . . .	36
<b>Freundlich</b> , Professor Dr. H., Berlin-Dahlem. Die Orientierung von Molekülen an Grenzflächen . . . . .	82
<b>Guth</b> , Dr. E. und <b>Mark</b> , Professor Dr. H., Wien. Die Viskosität von Lösungen, besonders von Lösungen hochmolekularer Stoffe . . . . .	115
<b>Farkas</b> , Dr. L., Berlin-Dahlem. Über Para- und Orthowasserstoff . . . . .	163
<b>Schiebold</b> , Professor Dr. E., Leipzig. Kristallstruktur der Silikate, II . . . . .	219
Inhalt der Bände I—XII.	
I. Namenverzeichnis . . . . .	297
II. Sachverzeichnis . . . . .	300

# Spektroskopische Parallaxenforschung.

Von **ARNOLD KOHLSCHÜTTER**, Bonn.

Mit 3 Abbildungen.

## Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Erstes Kapitel. Die Methoden der astronomischen Entfernungsmessung. . . . .	I
1. Trigonometrische Parallaxen . . . . .	2
2. Helligkeitsparallaxen . . . . .	4
3. Statistische mittlere Parallaxen . . . . .	7
4. Parallaxen bewegter Sterngruppen. . . . .	8
5. Dynamische Parallaxen. . . . .	9
6. Parallaxen aus der „abgetrennten“ Ca <sup>+</sup> -Linie . . . . .	9
7. Tabellarischer Überblick über alle Parallaxenmethoden mit ihrer gegenseitigen Abhängigkeit . . . . .	10
Zweites Kapitel. Die spektroskopische Parallaxenmethode. . . . .	
1. Das Wesen der Methode . . . . .	10
2. Die Durchführung der Methode am Mount Wilson-Observatorium . . . . .	16
3. Ausdehnung auf B- und A-Sterne . . . . .	19
4. Ausführung an anderen Sternwarten. . . . .	21
a) HARVARD-Observatorium in Cambridge (USA.) . . . . .	21
b) NORMAN LOCKER-Observatorium (England) . . . . .	23
c) Victoria B. C. Canada . . . . .	25
d) ARCETRI-Observatorium in Florenz . . . . .	30
e) YERKES-Observatorium . . . . .	30
5. Spektrophotometrische Methoden . . . . .	30
6. Überblick und Beziehung zu besonderen astronomischen Problemen . . . . .	32

## Erstes Kapitel.

### Die Methoden der astronomischen Entfernungsmessung.

Unter „Parallaxe“ eines Sternes versteht man den kleinen Winkel, unter welchem der mittlere Erdbahnradius von dem Stern aus erscheint, und es ist in der Astronomie üblich, die Entfernungen im Fixsternsystem durch Angabe dieser „Parallaxen“ zu bezeichnen. Der Übergang zu linearem Maß ist dadurch gegeben, daß einer Parallaxe vom Betrage einer Bogensekunde das 206265fache der gewählten Basis ( $1,495 \cdot 10^{13}$  cm), also eine Entfernung von  $3,083 \cdot 10^{18}$  cm entspricht. Man nennt diese Entfernung eine „Sternweite“ oder ein „Parsek“. Um die Konstanz der gewählten Basislänge braucht man nicht besorgt zu sein, da die säkularen Störungen der Halbachsen

der Erdbahn auf Jahrtausende hinaus verschwindend klein sind. Der Zentimeterwert der Basislänge, also die mittlere Entfernung Sonne—Erde, dürfte bis auf etwa  $\frac{1}{4}\%$  verbürgt sein; für die Entfernungen im Fixsternsystem kommt es uns überdies nicht so sehr auf die absoluten, sondern vielmehr auf die relativen Werte der Entfernungen an.

**1. Trigonometrische Parallaxen.** Die wichtigste Grundlage für die Entfernungsbestimmung von Fixsternen bildet die Methode der „trigonometrischen Parallaxen“. Wenn ein Landmesser auf der Erde die Entfernung nach einem ihm unzugänglichen Punkte messen will, so verfährt er folgendermaßen: Er steckt eine Basis ab, deren Länge genau gemessen wird; von den Endpunkten der Basis aus visiert er den unzugänglichen Punkt an und mißt die Winkel dieser Visierichtung gegen die Basisrichtung; aus dem Dreieck, welches der unzugängliche Punkt und die Basispunkte bilden, kann dann die Entfernung des unzugänglichen Punktes von den Basispunkten berechnet werden.

Die Schwierigkeit der astronomischen Anwendung dieser Methode besteht darin, eine genügend große Basis zu haben; muß doch der Unterschied der beiden Visierrichtungen größer sein als die Genauigkeit, mit der diese Richtungen gemessen werden können. Für das uns nächste Gestirn, den Mond, genügt gerade noch eine Basislänge von der Größenordnung des Erdradius, und es ist in der Tat die Entfernung des Mondes auf diese Weise gemessen worden, indem derselbe von zwei entfernt liegenden Punkten der Erdoberfläche (Greenwich und Kapstadt) gleichzeitig anvisiert wurde. Zur Anwendung dieser Methode auf Fixsterne steht uns aber eine viel größere Basis zur Verfügung, nämlich der Durchmesser der Erdbahn. Die Aufgabe der Beobachtung besteht darin, den Richtungsunterschied nach dem zu messenden Stern von zwei möglichst diametral gegenüberliegenden Punkten der Erdbahn aus, also für zwei zeitlich um ein halbes Jahr auseinanderliegende Zeitpunkte festzulegen. Das ist die Methode der „trigonometrischen“ Parallaxenmessung.

Man spricht von „absoluten“ und „relativen“ trigonometrischen Parallaxen. Die „absolute“ Methode besteht darin, daß man zu jeder der beiden Epochen die Richtung nach dem Stern in einem „absoluten“ Koordinatensystem, dem System von Rektaszension und Deklination (definiert durch eine große Zahl über den ganzen Himmel verteilter Sterne), festzulegen versucht. Solche Versuche schlugen aber fehl, weil die „absoluten“ Messungen nicht die erforderliche Genauigkeit gaben, und daher ist heute die absolute Methode völlig durch die relative Methode aus dem Felde geschlagen worden. Hierbei wird die Richtung nach dem Stern relativ zu nahe benachbarten schwachen Sternen festgelegt, es werden also nur geringe Winkelabstände des „Parallaxensternes“ von den „Vergleichssterne“

gemessen. Es bedarf dann allerdings einer Hypothese über die wahren Parallaxen der Vergleichsterne, um die wahre Parallaxe des Parallaxensternes zu erhalten, und die Furcht vor einer solchen Hypothese hat die Entwicklung der relativen Methode zunächst hintangehalten, bis die praktische Anwendung diese Bedenken zerstreute. Die scheinbare Helligkeit eines Sternes ist nämlich schon allein ein gutes Kriterium für seine Entfernung. Wählt man daher die Vergleichssterne genügend schwach, wozu man schon gedrängt wird, um nicht zu große Winkeldistanzen messen zu müssen, so kann man die wahren Parallaxen der Vergleichssterne entweder ganz vernachlässigen oder genügend genau nach ihrer Helligkeit statistisch ansetzen. Sollte zufällig ein Vergleichssterne doch eine größere Parallaxe haben, so wird sich dies, da man doch stets mehrere Vergleichssterne benutzt, nachträglich durch Abweichungen dieses Sternes von den übrigen zeigen.

Die trigonometrische Parallaxenmessung stellt an die Beobachtungskunst die allerhöchsten Anforderungen, weil die zu messenden Winkel sehr klein sind. Sie ist deshalb eine der mühsamsten Aufgaben der praktischen Astronomie, und manche langwierigen Versuche blieben ohne Erfolg, weil die nötige Genauigkeit nicht erreicht wurde. Man bedenke auch, daß es nicht genügt, nur zwei Messungen mit einer Zwischenzeit von einem halben Jahr auszuführen, denn die Eigenbewegung der Sterne, die schon während eines halben Jahres meistens viel größer als die parallaktische Verschiebung ist, würde ein solches Resultat völlig illusorisch machen. Es sind also mindestens drei, besser fünf Messungen im Abstand von je einem halben Jahr erforderlich.

Die erste zuverlässige trigonometrische Parallaxenmessung — und damit die erste sichere Entfernungsbestimmung im Fixsternsystem überhaupt — führte BESSEL 1838 mit dem Heliometer aus. Jedoch mit den visuellen Methoden des vorigen Jahrhunderts konnten nur wenige Einzelerfolge an den nächsten Sternen erzielt werden. Erst die Anwendung der modernen photographischen Methode brachte in den letzten 30 Jahren einen gewaltigen Aufschwung. Einmal steigerte die Anwendung der Photographie die Genauigkeit der Winkelmessung bei kleinen Winkeldistanzen, dann aber vor allem war es die Verwendung der allergrößten Fernrohre mit den langen Brennweiten, die den gewünschten Genauigkeitsgewinn brachte. Man rechnet heute bei erstklassigen Messungen mit einer Genauigkeit von  $0',01$ , so daß also mit der trigonometrischen Parallaxenmethode die Sterne bis zu 100 Parsek Entfernung erfaßbar sind. Darüber hinaus, für weitere Sterne, versagt die Methode, solange es nicht gelingt, die Genauigkeit weiter zu steigern. Dank der eifrigen Beobachtungstätigkeit besonders amerikanischer Sternwarten liegt aus den letzten Jahren umfangreiches Beobachtungsmaterial vor, so daß

wir zur Zeit von etwa 3000 Sternen die trigonometrisch gemessenen Parallaxen zur Verfügung haben.

**2. Helligkeitsparallaxen.** Die Methode der trigonometrischen Parallaxen ist ausführlich besprochen worden, weil sie die Grundlage für alle weiteren Methoden der Entfernungsbestimmung ist. Sie ist die einzige direkte und hypothesenfreie Methode, die sich — wenigstens prinzipiell — auf jeden beliebigen Stern anwenden läßt. Alle anderen Methoden sind von ihr abhängig, indem sie entweder an ihr geeicht werden müssen (wie z. B. die spektroskopische Methode), oder weil wenigstens die eingeführten Hypothesen mit Hilfe trigonometrisch gemessener Parallaxen kontrolliert werden müssen.

Unter dem Namen „Helligkeitsparallaxen“ möchte ich eine Gruppe von Methoden der Entfernungsbestimmung zusammenfassen, die auf dem Vergleich der scheinbaren Helligkeit mit der absoluten Helligkeit eines Sternes beruhen. Es wird als wichtige Grundlage dieser Methoden die Gültigkeit des Gesetzes postuliert, daß die Lichtintensität mit dem Quadrat der Entfernung abnimmt.

In der astronomischen Terminologie drückt sich dieses Gesetz folgendermaßen aus: Unter der absoluten Größe  $M$  eines Sternes versteht man diejenige scheinbare Größe, die der Stern zeigen würde, wenn er in eine Einheitsentfernung gerückt würde. Als Einheitsentfernung hat sich hierfür die Entfernung von 10 Parsek (entsprechend einer Parallaxe von  $0',1$ ) allgemein eingebürgert. Gemäß der Definition der astronomischen Größenklassenskala ist nun die Differenz zwischen absoluter Größe  $M$  und scheinbarer Größe  $m$

$$M - m = -2,5 \log \frac{I}{i},$$

wo  $\frac{I}{i}$  das Verhältnis der Lichtintensität in der Einheitsentfernung zur Lichtintensität in seiner wahren Entfernung ist. Ist  $r$  seine wahre Entfernung in Parsek und  $\pi$  seine Parallaxe, so ist nach dem Gesetz der Abnahme der Lichtintensität mit dem Quadrat der Entfernung

$$\frac{I}{i} = \left(\frac{10}{r}\right)^2 = \left(\frac{\pi}{0,1}\right)^2,$$

also

$$M - m = 5 + 5 \log \pi.$$

Auf dieser Beziehung zwischen absoluter Größe, scheinbarer Größe und Parallaxe eines Sternes beruhen alle „Helligkeitsparallaxen“. Die scheinbare Größe ist leicht zu messen; zur Berechnung von  $\pi$  bedarf es nur noch eines Weges, die absolute Größe  $M$  festzustellen.

Ist aber die Hypothese, daß die Lichtintensität mit dem Quadrat der Entfernung abnimmt, im Weltenraum erfüllt? Gibt es keine Absorption oder Streuung im Weltenraum? Mit dieser Frage stehen oder fallen alle Helligkeitsparallaxen und man hat deshalb viel Mühe auf ihre Beantwortung verwendet, ohne jedoch bisher zu einem ganz



befriedigenden und zuverlässigen Ergebnis gekommen zu sein. Immerhin kann man soviel sagen: In den meisten Gegenden des Himmels ist die allgemeine Absorption verschwindend gering, wenigstens so gering, daß auf Tausende von Parsek hinaus die Schwächung des Sternlichtes unterhalb unserer Meßgenauigkeit bleibt. An einzelnen Stellen des Himmels aber, besonders in der Nähe der Milchstraße, gibt es ausgedehnte dunkle Wolken, die zwei und mehr Größenklassen absorbieren, so daß an diesen Stellen Helligkeitsparallaxen völlig illusorisch werden, wenn man nicht die Absorption durch die Dunkelwolken genau kennt. Man könnte vermuten, daß die in niedrigen galaktischen Breiten gemessenen Helligkeitsparallaxen zu verwerfen seien, weil dort sehr viele dunkle Materie liegt. Glücklicherweise ist das aber, wie die Erfahrung zeigt, nicht der Fall und das hat seinen Grund darin, daß die absorbierende Materie wirklich auf einzelne konkrete Dunkelwolken zusammengeballt ist, daß der Dichteabfall am Rand der Dunkelwolken sehr plötzlich stattfindet, so daß dicht neben einer Dunkelwolke die Absorption gleich wieder unmerklich wird. Man kann auch theoretisch ausrechnen, daß der Dichteabfall am Rande solcher Wolken sehr steil sein muß, wenn man diese Wolken als Gasmassen im Strahlungsgleichgewicht auffaßt. Wenn man also bei einer Helligkeitsparallaxe nicht gerade auf eine Dunkelwolke selbst trifft, was sicher nicht unbemerkt bleiben würde, so kann man auch in den Himmelsgegenden, wo solche Wolken häufig vorkommen, auf brauchbare Resultate von Helligkeitsparallaxen rechnen.

Neben dieser Absorption durch Dunkelwolken ist aber der interstellare Raum nicht leer. Man kann dynamisch aus den mittleren Geschwindigkeiten der Sterne der Größenordnung nach die Dichte im interstellaren Raum zu etwa  $10^{-21}$  g/ccm abschätzen. Theoretisch ist die Lichtschwächung durch Absorption oder Streuung in diesem interstellaren Medium noch nicht einwandfrei zu erfassen; es wird aber die Schwächung des kontinuierlichen Spektrums sehr gering sein, wohingegen sich die Anwesenheit dieses Mediums durch einige Absorptionslinien zeigen sollte. Im beobachtbaren Spektralbereich kommen aus theoretischen Erwägungen nur Linien des neutralen Natriums und des einfach ionisierten Calciums in Frage, und besonders die Hauptlinien des  $\text{Ca}^+$  (die FRAUENHOFERSchen Linien *H* und *K*) sind schon seit längerer Zeit in einigen Sternspektren, wo sie von den Sternlinien *H* und *K* infolge großer Radialgeschwindigkeiten getrennt erkennbar sind, als Linien eines interstellaren Mediums erkannt worden. Man spricht daher von dem „interstellaren Calcium“. Auf die Intensität dieser „abgetrennten  $\text{Ca}^+$ -Linien“ gründet sich eine Methode der Entfernungsbestimmung, die später noch besprochen werden wird. Es ist aber nicht zu befürchten, daß dieses „interstellare Calcium“ das kontinuierliche Spektrum schwächen und dadurch die Methoden der Helligkeitsparallaxen stören wird.

Das Wesen der Helligkeitsparallaxen liegt darin, aus der absoluten Größe und scheinbaren Größe die Parallaxe zu berechnen. Man kann diese Methoden in Untergruppen unterteilen nach den Prinzipien, die zur Ableitung der absoluten Größe verwendet werden.

a) *Allgemeine reine Helligkeitsparallaxen.* Die älteste einfache radikale Hypothese ist die, daß alle Sterne ein und dieselbe absolute Größe haben. Es wird hierdurch den Sternen einer bestimmten scheinbaren Größe eine bestimmte Entfernung zugeordnet, die Skala der scheinbaren Helligkeiten ist, nach der nötigen Maßstabumrechnung, eine Entfernungsskala. Schon HERSCHEL hat in diesem Sinne „allgemeine Helligkeitsparallaxen“ verwendet und durch Abzählungen der Sterne verschiedener scheinbarer Helligkeit festgestellt, daß unsere Fixsterne ein abgeschlossenes endliches System, eine Sternwolke in einem sternleeren größeren Raum, bilden. Und noch jetzt schließt man, wenn von einem Stern keine anderen Beobachtungsdaten als die scheinbare Helligkeit vorliegt, mittels dieser Hypothese auf seine Entfernung; als Beispiel sei erwähnt, daß man die mittlere Parallaxe der Vergleichssterne bei trigonometrischer Parallaxenmessung immer nur auf diese Weise abschätzen kann. Die Genauigkeit dieses Prinzips hängt davon ab, wie stark die absoluten Größen streuen. Wir wissen jetzt, daß die absoluten Größen im allgemeinen um etwa 10 Größenklassen, ja in extremen Fällen bis 15 Größenklassen streuen, woraus zu ersehen ist, daß man in Einzelfällen bei Annahme eines Mittelwertes sehr weit fehlgehen kann. In Praxis aber ist es nicht so ungünstig, denn die Häufigkeitsverteilung der absoluten Leuchtkräfte zeigt ein sehr starkes Maximum mit steilem Abfall, und extrem große oder extrem kleine absolute Leuchtkräfte sind selten.

In einigen Spezialfällen hat diese Methode der allgemeinen reinen Helligkeitsparallaxen besondere Bedeutung gewonnen. Bei den Novae, die schnell innerhalb weniger Stunden zu sehr großer Helligkeit ansteigen und dann langsam absinken, hat man empirisch festgestellt, daß im Maximum des Aufleuchtens die absolute Leuchtkraft bei allen Novae nahezu denselben Wert erreicht. So kann man für jede aufleuchtende Nova mit Hilfe dieses festen Wertes der absoluten Leuchtkraft ihre Entfernung festlegen, eine Methode, die bei der Bestimmung der Entfernung von Spiralnebeln (besonders des Andromedanebels), in denen das Aufleuchten von Novae festgestellt werden konnte, gute Dienste geleistet hat. Ein anderes Beispiel ist bei kugelförmigen Sternhaufen verwendet worden, indem den hellsten Sternen verschiedener Haufen dieselbe feste absolute Helligkeit zugesprochen wurde.

b) *Unterteilung nach Spektralklassen.* Eine ganz bedeutend höhere Genauigkeit erreicht man, wenn man die Spektralklasse der Sterne kennt und jeder Spektralklasse eine andere absolute Größe zuordnet. Die Streuung der absoluten Leuchtkraft innerhalb einer Spektralklasse ist außerordentlich klein, besonders bei den frühen Spektral-

klassen (*B*- und *A*-Sternen). Bei den späteren Typen, bei denen die Sterne entweder „Riesen“ oder „Zwerge“ sein können, ist die Streuung etwas größer; häufig kann man aber auch hier die Zuverlässigkeit wesentlich steigern, wenn man entweder nur durch Vermutung statistischer Art oder durch sonstige Kriterien entscheiden kann, ob ein Riese oder Zwerg vorliegt und dann den Riesen eines bestimmten Spektraltypes eine andere mittlere absolute Helligkeit als den Zwergen zulegt. Bei guter enger Spektralklassifikation ist für frühe Typen diese Methode kaum übertreffbar; man kann wohl sagen, daß z. B. für einen einzelnen *B*-Stern die sicherste Parallaxenbestimmung auf diese Weise möglich ist.

*c) Spektroskopische Parallaxen.* Den Untergruppen *a)* und *b)* der Helligkeitsparallaxen haftet in der Festlegung der absoluten Größe *M* ein statistisches Moment an. Frei davon ist die „spektroskopische Parallaxenmethode“, bei welcher die absolute Größe *M* aus dem Spektrum jedes einzelnen Sternes durch bestimmte Kriterien abgelesen wird. Darüber später ausführlicher.

*d) Spektrophotometrische Parallaxen.* Diese Methoden haben sich gleichzeitig neben der spektroskopischen Parallaxenmethode entwickelt und werden häufig nicht von ihnen getrennt, sondern mit ihnen unter dem erweiterten Begriff „spektroskopische Parallaxen“ zusammengefaßt. Auch hier wird die absolute Größe aus dem Spektrum erkannt, aber nicht wie dort aus der Intensität einzelner Linien, sondern aus der Intensität des kontinuierlichen Spektrums in einem (größeren oder kleineren) Wellenlängenbereich. Man könnte sie deshalb auch Farbenparallaxen nennen. Die wichtigste und allgemeinste, auch zuerst erkannte Erscheinung dieser Art ist die, daß die Sterne derselben Spektralklasse um so stärker rot gefärbt sind, je größer ihre absolute Leuchtkraft ist.

*e) Cepheiden-Parallaxen.* Auch das sind Helligkeitsparallaxen, jedoch nur auf einzelne bestimmte Sterne anwendbar, nämlich auf veränderliche Sterne, deren Lichtwechsel vom Typ des Lichtwechsels des Sternes  $\delta$  Cephei ist. Hier beruht die Bestimmung der absoluten Größe auf einer empirisch festgestellten eindeutigen Beziehung zwischen absoluter Größe und Periode des Lichtwechsels, die mit großer Sicherheit aus der leicht beobachtbaren Periodenlänge die absolute Größe anzugeben gestattet.

**3. Statistische mittlere Parallaxen aus Eigenbewegungen.** Unser Sonnensystem bewegt sich mit einer Geschwindigkeit von  $20 \text{ km} \cdot \text{sec}^{-1}$  im Raume, unter Raum hier — etwas unbestimmt — ein Koordinatensystem verstanden, das durch die Gesamtheit aller beobachteten Sterne festgelegt ist, in welchem also die Summe der Geschwindigkeitsvektoren aller Sterne Null ist. Wir haben durch diese Bewegung der Sonne eine Basis — und zwar eine um so größere, je längere Zeit wir warten —, mit welcher wir Parallaxen nach Art der trigonometrischen

Parallaxen messen könnten, wenn . . . . , ja wenn wir wüßten, daß der beobachtete Stern keine eigene Bewegung (keine „Pekuliarbewegung“) in unserem Koordinatensystem ausführt. Es geht also nicht für einen einzelnen Stern, weil die Pekuliarbewegungen, regellos in beliebiger Richtung, von derselben Größenordnung sind wie die Bewegung unserer Sonne. Aber für eine größere Anzahl von Sternen kann die Hypothese hinzugenommen werden, daß im Mittel für alle Sterne der betrachteten Gruppe die Pekuliarbewegungen sich gegenseitig aufheben, und wir erhalten so „mittlere statistische säkulare Parallaxen“ aus den Eigenbewegungen.

Neben diesem Gedankengang spielt in den stellarstatischen Methoden der Entfernungsbestimmung der folgende eine Rolle: Wenn man annimmt, daß die lineare pekuliare Raumgeschwindigkeit der Sterne überall nahezu die gleiche ist, wird die mittlere Eigenbewegung der Sterne um so kleiner sein, je weiter entfernt sie sind, wir haben also in der Eigenbewegung ein einfaches statistisches Maß für die Entfernung. Durch Hinzunahme der Radialgeschwindigkeiten, die uns die mittlere Raumgeschwindigkeit in  $\text{km} \cdot \text{sec}^{-1}$  liefern, ist es möglich, von den in Winkelmaß gemessenen Eigenbewegungen auf die Entfernungen (in linearem Maß, z. B. Kilometer ausgedrückt) überzugehen.

Diese statistischen Methoden haben eine ungeheure Wichtigkeit erlangt, auf ihnen allein beruht unsere Kenntnis von dem Aufbau und der Größe unseres lokalen Sternsystems. Daneben sind sie fast unentbehrlich zur Eichung anderer Methoden, welche einer solchen Eichung bedürfen, z. B. der spektroskopischen Parallaxenmethode. Ein großer Vorteil dieser statistischen mittleren Parallaxen ist, daß sie unabhängig von einer etwaigen Absorption im Weltenraum sind; ein Nachteil dagegen ist, daß schwer kontrollierbare Hypothesen über die Bewegungsverhältnisse in unserem Sternsystem eingehen.

**4. Parallaxen gemeinsam bewegter Sterngruppen.** Wir kommen nun zur Besprechung einiger Methoden der Entfernungsbestimmung, die sich nicht wahllos auf alle Sterne anwenden lassen, sondern die eine bestimmte spezielle Eigenschaft voraussetzen und verwenden. Es gibt eine Anzahl größerer Sterngruppen, deren Mitglieder sich alle genau parallel mit gleicher Geschwindigkeit im Raume bewegen. Auf die Sphäre projiziert, zeigt sich diese parallele Raumbewegung darin, daß die Eigenbewegungen der Sterne nach einem bestimmten Punkt der Sphäre zusammenlaufen, dem „Konvergenzpunkt“ der Gruppe. Man kennt durch diesen Konvergenzpunkt die räumliche Bewegung der Gruppe. Ist von einem Stern der Gruppe die Eigenbewegung (in Winkelmaß pro Jahr) und die Radialgeschwindigkeit (in  $\text{km} \cdot \text{sec}^{-1}$ ) gemessen, so zeigt eine einfache Überlegung, daß mit Hilfe des bekannten Winkels zwischen der wahren Raumbewegung und der Richtung der Radialbewegung die Entfernung berechnet werden kann.

Die Erfahrung zeigt, daß diese Methode recht sicher arbeitet, was darauf schließen läßt, daß die Raumbewegungen der Sterne einer solchen Gruppe sehr genau parallel verlaufen müssen. Deshalb ist sie auch weitgehend zur Eichung spektroskopischer Parallaxen verwendet worden.

**5. Dynamische Parallaxen.** Bei visuellen Doppelsternen, deren Bahn bekannt ist, können wir die folgende aus dem dritten KEPLERschen Gesetz sich ergebende Beziehung anwenden:

$$m_1 + m_2 = \frac{a^3}{\pi^3 P^2},$$

wobei  $m_1$  und  $m_2$  die Massen der beiden Komponenten,  $a$  die große Halbachse der relativen Bahn in Winkelmaß ausgedrückt (also  $\frac{a}{\pi}$  dieselbe Halbachse in linearem Maß) und  $P$  die Umlaufzeit bedeuten. Aus der Beobachtung der visuellen Bahn sind  $P$  und  $a$  bekannt, das letztere allerdings meist nur bis auf einen Neigungsfaktor, für den aber ein wahrscheinlicher Mittelwert eingeführt werden kann. Völlig unbekannt sind  $m_1$  und  $m_2$ , hier können aber brauchbare Hypothesen eingeführt werden, da man weiß, daß die Massen der Sterne nur wenig voneinander verschieden sind, zudem bei der Bestimmung von  $\pi$  aus obiger Gleichung die Massen nur mit der dritten Wurzel eingehen; schließlich hat man diese Unsicherheit der Massen noch empirisch herabdrücken können, indem man für eine große Zahl von Sternen solche Parallaxen mit hypothetischen Annahmen über die Massen rechnete, diese mit den spektroskopischen Parallaxen dieser Sterne verglich, und so eine empirische Relation für die Massen einführte. Da es viele visuelle Doppelsterne gibt, für welche diese Methode anwendbar ist (zur Zeit etwa 2000 Sterne), hat sie große Bedeutung gewonnen. Noch wichtiger ist aber die hier benutzte Beziehung zwischen Parallaxe und Massen, wenn man die Parallaxe auf andere Weise ableitet und die Massen der Sterne berechnet; in der Tat ist das der einzige direkte Weg, auf dem wir Aufschluß über die Massen der Sterne erhalten können.

**6. Parallaxen aus der „abgetrennten“ Ca<sup>+</sup>-Linie.** In vielen Spektren früher Spektralklassen erkennt man neben der normalen Sternlinie  $K$  des ionisierten Calciums, wenn diese durch große Radialgeschwindigkeit verschoben ist, eine scharfe „abgetrennte“  $K$ -Linie, die an der Verschiebung der übrigen Spektrallinien des Sternes durch Radialgeschwindigkeit nicht teilnimmt. Es erscheint jetzt sicher, daß diese Linien von nahezu gleichförmig im interstellaren Raume verteilter Materie, die also ionisiertes Calcium enthalten muß, herühren. Theoretisch (ausgehend von plausiblen Werten der Temperatur und Dichte im Weltenraum) kann man überlegen, ob noch das Auftreten der Linien anderer Elemente dieser interstellaren Materie zu erwarten sind; es ergibt sich, daß wenig andere Linien in dem

beobachteten Spektralgebiet zu erwarten sind, in erster Linie noch das neutrale Natrium, und in der Tat ist auch die *D*-Linie in Sternspektren als abgetrennte Linie gefunden worden.

Im Jahre 1929 gelang es O. STRUVE festzustellen, daß die Intensität der abgetrennten *K*-Linie eine enge lineare Beziehung zur Entfernung der Sterne zeigt, mit wachsender Entfernung nimmt die Intensität, wie zu erwarten, zu. Er gründet hierauf eine Methode der Entfernungsbestimmung, die er auf 92 Sterne anwenden konnte.

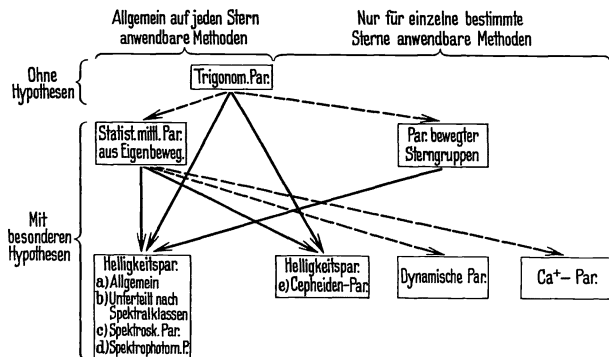


Abb. 1. Übersicht über alle Parallaxenmethoden mit ihrer gegenseitigen Abhängigkeit.

**7. Tabellarischer Überblick über alle Parallaxenmethoden mit ihrer gegenseitigen Abhängigkeit.** Das in Abb. 1 dargestellte Schema teilt sich in zwei Hauptgruppen, nämlich in solche Methoden, die allgemein auf jeden Stern anwendbar sind und in solche, die nur auf vereinzelte Sterne mit bestimmten Charakteristiken anwendbar sind. Ein ausgezogener Pfeil bedeutet, daß die Methode, zu der der Pfeil zeigt, nicht selbstständig besteht, sondern unbedingt einer Eichung bedarf; die Pfeile zeigen, wie diese Eichungen in Praxis erfolgen. Ein gestrichelter Pfeil bedeutet zwar keine unbedingte Abhängigkeit im Sinne einer notwendigen Eichung, aber doch eine Abhängigkeit insofern, als die den betreffenden Methoden zugrunde gelegten Hypothesen (z. B. bei den Parallaxen bewegter Sterngruppen, daß die Sterne sich wirklich genau parallel im Raume bewegen) nachträglich einer grundsätzlichen generellen Bestätigung bedürfen.

## Zweites Kapitel.

### Die spektroskopische Parallaxenmethode.

**1. Das Wesen der Methode.** Das Wesen der spektroskopischen Parallaxenmethode besteht darin, daß man aus dem Spektrum eines Sternes seine absolute Größe zu erkennen versucht. Da die scheinbare Größe bekannt ist oder leicht gemessen werden kann, gibt das Gesetz von der Abnahme der Lichtintensität mit dem Quadrat der

Entfernung sofort die Entfernung des Sternes; die oben abgeleitete Gleichung zwischen der absoluten Größe  $M$ , der scheinbaren Größe  $m$  und der Parallaxe  $\pi$

$$M - m = 5 + 5 \log \pi$$

stellt diese Beziehung dar. Es gehört also die spektroskopische Methode zur Gruppe der Helligkeitsparallaxen.

Zunächst sei auf einen Unterschied der spektroskopischen Parallaxen — allgemein aller „Helligkeitsparallaxen“ — gegenüber den trigonometrischen Parallaxen aufmerksam gemacht, der sehr wichtig für die Stellung der beiden Methoden im Rahmen der astronomischen Forschung ist. Der mittlere Fehler einer modernen trigonometrischen Parallaxenmessung beträgt 0,01 bis 0,02; läßt man als sicher verbürgt nur Werte gelten, die etwa das Doppelte bis Dreifache des mittleren Fehlers übersteigen, so können nur trigonometrische Parallaxen über 0,04 als zuverlässig gelten. Wir können also mit trigonometrischer Parallaxenmessung nur die nächste Umgebung der Sonne — bis zu etwa 25 Sternweiten entsprechend der Parallaxe 0,04 erforschen. Anders die spektroskopischen Parallaxen. Hier ist der Reichweite keine Grenze gesetzt, wenn nur die Sterne hell genug sind, daß ihre Spektren aufgenommen werden können. Denn die Unsicherheit liegt hier in der Bestimmung der absoluten Größe und der mittlere Fehler der absoluten Größe ist für nahe und sehr weite Sterne derselbe. Der Übergang vom Fehler der absoluten Größe  $M$  zum Fehler der Parallaxe  $\pi$  ist gegeben durch  $dM = \text{const} \cdot \frac{d\pi}{\pi}$ , d. h. wir haben einen *prozentualen* Fehler der Parallaxe, der mit kleinerer Parallaxe auch kleiner wird.

Für die Erwägung, daß es möglich sein könnte, aus dem Spektrum eines Sternes seine absolute Helligkeit zu erkennen, war ursprünglich, als die Methode in den Jahren 1913—1914 entwickelt wurde, folgender Gedankengang maßgebend: Man konnte nach allen damaligen Erfahrungen annehmen, daß alle Sterne nahezu als schwarze Strahler strahlen, und zwar nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ, d. h. nicht nur in bezug auf die Energieverteilung im Spektrum, sondern auch in bezug auf den Betrag der pro Flächeneinheit ausgestrahlten Energie. Wenn wir nur Sterne einer bestimmten Spektralklasse ins Auge fassen, so wird demnach die absolute Leuchtkraft ganz allein durch den Flächeninhalt der ausstrahlenden Sternoberfläche, also durch den Durchmesser des Sternes bestimmt. Haben wir zwei Sterne, den einen mit kleinem, den anderen mit größerem Durchmesser, so kann der Stern mit dem größeren Durchmesser entweder bei gleicher mittlerer Dichte eine größere Masse, oder aber bei geringerer mittlerer Dichte dieselbe Masse haben: In beiden Fällen ist aber zu erwarten, daß die größere Masse bzw. die geringere Dichte

von Einfluß auf den Aufbau der Sternatmosphären und höheren Sternschichten sind, in welchen die Spektrallinien entstehen, und daß daher in den Intensitäten der Spektrallinien Unterschiede erkennbar sein dürften, die systematisch mit dem Sterndurchmesser und dadurch mittelbar mit der absoluten Sternhelligkeit zusammenhängen.

So war die Methode zunächst rein empirisch. Es wurden die Spektren von zwei Gruppen von Sternen sorgfältig verglichen. Die eine Gruppe waren Sterne sehr großer, die zweite Gruppe waren Sterne sehr kleiner absoluter Leuchtkraft, wobei als Kriterium für die absolute Leuchtkraft einestheils trigonometrisch gemessene Parallaxen, andertheils mittlere statistische Parallaxen aus Eigenbewegungen dienten. Es stellte sich in der Tat heraus, daß einzelne bestimmte Linien in den Sternen großer absoluter Leuchtkraft stärker waren als in den Sternen geringer absoluter Leuchtkraft. Es war ein sorgfältiger und mühsamer Vergleich vieler Sternspektren beider Sterngruppen nötig, diese Linien herauszufinden, da die Intensitätsunterschiede nur gering und schwer erkennbar sind. Die Schwierigkeit besteht besonders darin, daß diese Linien sich ebenso wie alle Linien mit der Spektralklasse sehr stark ändern, und daß daher eine sehr sorgfältige Bestimmung der Spektralklasse nötig ist. Diese ist aber auch nur durch die Änderung der Intensitäten der Spektrallinien gegeben, und so kommt es darauf hinaus, die Änderungen der Intensitäten geeigneter Spektrallinien nach zwei Parametern, nämlich der Spektralklasse und der absoluten Helligkeit, zu untersuchen.

Über diesen zunächst rein empirischen — nach unseren jetzigen Kenntnissen primitiv erscheinenden — Gedankengang der Methode kam man bald hinaus. Man erkannte, daß die in den absolut hellen Sternen stärker auftretenden Linien den einfach ionisierten Elementen zugehörten. Ein tieferes Verständnis für den physikalischen Sinn der Methode wurde erst möglich, als man die Zustände in den Sternatmosphären, insbesondere die dort herrschenden Ionisations- und Gleichgewichtsverhältnisse, verstehen lernte. Hierzu verhalf zweierlei: Erstens die Anwendung der chemischen Gleichgewichtsformel auf ionisierte Gase, worin zuerst SAHA, EGGERT, später in weiterem Ausbau RUSSELL und PANNEKOEK bahnbrechend gearbeitet haben; zweitens die Theorie des Gleichgewichtes von Sternatmosphären, die zuerst von SCHWARZSCHILD begonnen und dann besonders von MILNE ausgebaut wurde.

Die fundamentale Grundgleichung für das Ionisationsgleichgewicht in ionisierten Gasen oder Gasgemischen — eine einfache Übertragung der VAN T'HOFFSchen Formel für das chemische Gleichgewicht — gibt uns eine Beziehung zwischen Druck und Temperatur des Gases an jeder Stelle, wobei als Parameter der Ionisationsgrad



und eine Charakteristik des Elementes bzw. Elementengemisches (das Ionisationspotential) eingehen<sup>1</sup>.

Die Theorie des atmosphärischen Gleichgewichtes in Sternatmosphären liefert ebenfalls eine Beziehung zwischen Druck und Temperatur an jeder Stelle der Sternatmosphäre. Als Parameter gehen in diese Beziehung ein: der Absorptionskoeffizient (als konstant innerhalb der Sternatmosphäre angenommen); die „effektive Temperatur“, bestimmt durch die aus der Sternatmosphäre nach außen austretende Energie; die Schwerebeschleunigung  $g$  (innerhalb der Sternatmosphäre als konstant angenommen)<sup>2</sup>.

Man denke sich nun aus diesen beiden Grundgleichungen, aus der des Ionisationszustandes und aus der des atmosphärischen Gleichgewichtes, die beide eine Beziehung zwischen Temperatur und Druck geben, den Druck eliminiert. Betrachten wir eine bestimmte feste Temperatur  $T$ , so ist der Ionisationsgrad nur abhängig von  $\frac{g}{k} = \frac{\text{Schwerebeschleunigung}}{\text{Absorptionskoeffizient}}$ , und natürlich von der Ionisationsspannung des die Atmosphäre bildenden Gases (bzw. Gasgemisches). Die spektroskopische Parallaxenmethode mißt zunächst nur den Ionisationsgrad in den verschiedenen Sternen, denn sie vergleicht die Intensitäten der Linien ionisierter Elemente mit denen neutraler Elemente. Es wird hierdurch, wie eben gezeigt wurde, zunächst nur die Schwerebeschleunigung  $g$  (bzw.  $\frac{g}{k}$ ; aber der Absorptionskoeffizient  $k$  kann als unveränderlich betrachtet werden) der verschiedenen Sterne bestimmt, und nicht direkt die absolute Leuchtkraft.

Es ist leicht zu übersehen, daß, wenn auch ursprünglich nur die Schwerebeschleunigung  $g$  maßgebend ist, es im wesentlichen doch auf die absolute Leuchtkraft  $L$  hinausläuft. Es ist

$$g = \frac{G\mu}{R^2} \quad \text{und} \quad L = 4\pi\sigma R^2,$$

<sup>1</sup> Für die folgende Darstellung vgl. z. B. PANNEKOEK: Bull. Astron. Netherl. **1**, 107 (1922) oder PANNEKOEK: Handbuch für Astrophysik, Bd. III/1, S. 259. Die Gleichung für Ionisationsgleichgewicht lautet

$$\log p + \xi = -\frac{10^k}{T} + 2,5 \log T + 6,49,$$

worin  $p$  den Druck,  $T$  die Temperatur bedeutet.  $\xi$  ist ein Maß für den Ionisationsgrad:  $\xi = \log \frac{x^2}{1-x^2}$ , wo  $x$  der ionisierte,  $1-x$  der nicht ionisierte Bruchteil des Gases ist.  $k = 3,702 = \log V$  ist die Elementkonstante, worin  $V$  das Ionisationspotential bedeutet.

<sup>2</sup> In der ersten Näherung SCHWARZSCHILDs lautet diese Beziehung  $\frac{2 T^4}{T_1^4} = 1 + k \varrho z$ ; hierin bedeutet  $T_1$  die effektive Temperatur,  $k$  den Absorptionskoeffizienten,  $\varrho$  die Dichte,  $z$  die Tiefe vom äußeren Rand der Atmosphäre nach innen gezählt ( $z$  sei klein). Mit Hilfe der mechanischen Gleichgewichtsbedingung  $dp = g \varrho dz$ , worin  $g$  die Schwerebeschleunigung bedeutet, kann  $\varrho$  eliminiert werden, und es folgt  $\frac{2 T^4}{T_1^4} = 1 + \frac{k}{g} p$ . Die strengere Behandlung (MILNE) läßt sich nicht wie diese Näherung geschlossen integrieren, ist aber durch numerische Integration tabellarisch bekannt.

wobei  $G$  die Gravitationskonstante,  $\mu$  die Masse und  $R$  der Radius und  $\sigma$  die Oberflächenhelligkeit des Sternes ist. Da  $\sigma$  bei bestimmter Temperatur konstant ist, folgt für feste Temperatur bzw. Spektralklasse, daß  $g$  proportional  $\frac{\mu}{L}$  ist. Die spektroskopische Parallaxenmethode bestimmt also nicht die Leuchtkraft  $L$  allein, sondern es geht ein Massenfaktor ein; in den spektroskopischen Parallaxen würde das einen Faktor  $\sqrt{\mu}$  bedeuten, mit dem man — nach diesen vereinfachten theoretischen Überlegungen — die beobachteten Parallaxenwerte behaftet vermuten könnte.

Soweit es sich um die Streuung der Massen innerhalb einer bestimmten Spektralklasse handelt, ist das in der Tat richtig, und man muß die spektroskopischen Parallaxen um den Faktor  $\sqrt{\mu}$  verfälscht erhalten. Es erweitert dieser Umstand die spektroskopische Methode von einer Parallaxenmethode zu einer Massenbestimmungsmethode, wenn nämlich auch eine trigonometrische Parallaxe vorliegt: Da die Eichung der spektroskopischen Parallaxe sich auf eine mittlere Masse  $\bar{\mu}$  der betreffenden Spektralklasse bezieht, gilt

$$\frac{\mu}{\bar{\mu}} = \left( \frac{\pi_{\text{sp}}}{\pi_{\text{trig}}} \right)^2,$$

woraus individuelle Sternmassen sich ergeben<sup>1</sup>. Es sei aber betont, daß diese Streuung der Sternmassen innerhalb einer Spektralklasse klein ist, und daß deshalb diese Massenabhängigkeit der spektroskopischen Parallaxen keine große Bedeutung hat.

Soweit es sich aber andererseits um die Streuung der Massen von Spektralklasse zu Spektralklasse — die viel bedeutender ist — handelt, so fällt dieser Einfluß bei den spektroskopischen Parallaxen heraus, weil ja die Eichung der spektroskopischen Parallaxen empirisch an bekannten Leuchtkräften erfolgt; durch diese Eichung würde die Abhängigkeit von der Masse ganz herausfallen, wenn eine strenge Proportionalität zwischen Leuchtkraft und Masse besteht, was nach EDDINGTONs Theorie über den inneren Aufbau der Sterne sicherlich wenigstens annähernd der Fall ist. So kommen wir zu dem Resultat, daß eine Massenabhängigkeit der spektroskopischen Parallaxen von Spektralklasse zu Spektralklasse nicht vorhanden sein dürfte. Daß trotzdem die Erfahrung eine geringe solche Abhängigkeit zeigt, dürfte darauf zurückzuführen sein, daß die den obigen Überlegungen zugrunde liegenden einfachen Beziehungen nicht streng erfüllt sind.

Wir hatten betont, daß das Wesen der spektroskopischen Parallaxenmethode in der Bestimmung des Ionisationsgrades und dadurch der Schwerebeschleunigung in der Sternatmosphäre beruht, jedoch zunächst nur für jede einzelne Spektralklasse gesondert. Es kommt

<sup>1</sup> PANNEKOEK: Bull. Astron. Netherl. 1, 116 (1922).

dieses auf die Abhängigkeit des Ionisationsgrades eines Gases vom Druck hinaus. Der Ionisationsgrad eines Gases ist aber auch sehr stark von der Temperatur abhängig. Die astronomische Einteilung der Spektralklassen ist im wesentlichen eine Einteilung nach der Temperatur. Maßgebend für die Kriterien der Spektraleinteilung sind allerdings nur praktische Gesichtspunkte gewesen: es sollen auch bei kleinsten Dispersionen der Sternspektren möglichst deutliche Unterschiede in den Linienintensitäten zwischen verschiedenen Spektralklassen erkennbar sein. Es kommt die Spektralklassifikation im wesentlichen auf die Intensität der BALMER-Linien des Wasserstoffs und der Linien *H* und *K*, die dem ionisierten Calcium angehören, hinaus. Durch diese Kriterien ist — wie sich später zeigte — in der Tat die Spektralklassifikation sehr nahe eine reine Temperaturskala geworden. Ich sage nur sehr nahe, nicht genau. Es spielen neben den reinen Temperatureffekten bei der üblichen Spektralklassifikation auch Ionisationseffekte eine gewisse, aber nur untergeordnete Rolle. Jedoch ließe sich auch aus Linienintensitäten eine ganz reine Temperaturskala aufstellen, wie es auch schon von ADAMS und RUSSELL versucht wurde<sup>1</sup>. Es sei noch hinzugefügt, daß unter Temperaturen hier die wahren Temperaturen in den Schichten der Sternatmosphären gemeint sind, in denen die Linien entstehen; nicht etwa die effektiven Temperaturen, wie sie aus der Energieverteilung der austretenden Strahlung folgen.

Die spektroskopische Methode der Beobachtung des Ionisationsgrades beruht also auf einer zweiparametrischen Reihung der Sternspektren. Erstens nach der Temperatur, wobei genau genommen, eine strenge Temperaturskala nach Linienintensitäten gewählt werden müßte, wobei man jedoch praktisch mit der üblichen Skala der Spektralklassen — die allerdings sehr sorgfältig und genau durchgeführt werden muß — auskommt. Zweitens nach der Schwerebeschleunigung bzw. Leuchtkraft, die aus der Stärke besonderer geeigneter Linien von ionisierten Elementen sich ergibt.

Man liest oder hört manchmal: Wenn ein Riesenstern einen höheren Ionisationsgrad zeige als ein Zwergstern derselben Spektralklasse, so sei das dem geringeren Druck in der Atmosphäre des Riesensternes zuzuschreiben. Das ist nicht ganz korrekt. Denn auch in der Atmosphäre des Zwergsternes gibt es — weit außen — Schichten geringer Dichte, aber es ist dann hier die übergelagerte Materie nicht genügend, um Absorptionslinien entstehen zu lassen. Es kommt nicht auf den Druck, sondern auf den Druckgradienten an, und zwar auf den Druckgradienten, bezogen auf die „optische Tiefe“. Die optische Tiefe  $y$  ist definiert durch  $dy = k \rho dz$ . Ferner gilt  $dp = g \rho dz$ , also  $dp = \frac{g}{k} \cdot dy$ . Bei dem Riesenstern, dem Stern

<sup>1</sup> Ap. J. 68, 9 (1928).

geringer mittlerer Dichte, ist  $\frac{g}{k}$  kleiner als bei einem Zwergstern derselben Masse, es ist also bei einem Riesen der Druckgradient, bezogen auf die optische Tiefe, geringer als beim Zwerg. Beim Vergleich zwischen Riesen und Zwerg haben wir in die gleiche optische Tiefe hinabzusteigen, was der gleichen Menge übergelagerter Materie entspricht. Wir finden an Punkten, die in optischer Tiefe einander entsprechen, bei dem Riesen den geringeren Druck und daher die stärkere Ionisation.

**2. Die Durchführung der Methode am Mount Wilson-Observatorium.** Dem Mount Wilson-Observatorium, das sich durch seine mustergültige Organisation schnell eine führende Stellung unter den Sternwarten der Welt errungen hat, verdanken wir nicht nur die ursprüngliche Ausbildung der Methode der spektroskopischen Parallaxenbestimmung, sondern auch die weitgehendste Anwendung. In einer Anzahl von Veröffentlichungen dieses Observatoriums knüpft sich an die Namen von W. S. ADAMS und seiner Mitarbeiter der Ausbau des Verfahrens. Im Jahre 1914 erschien die erste Arbeit<sup>1</sup>, in der, nachdem die Intensitätsverhältnisse einer großen Anzahl von Linienpaaren systematisch verglichen waren, gezeigt wurde, daß die fünf Linienpaare 4455/4462, 4455/4495, 4215/4250, 4395/4415, 4408/4415 besonders starke Abhängigkeit von der absoluten Größe zeigten und sich daher zu ihrer Bestimmung eigneten; für 162 Sterne der Spektralklassen  $F_8$  bis  $K_9$  wurden die absoluten Größen abgeleitet. Es folgte bald eine Erweiterung auf frühere und spätere Spektralklassen<sup>2</sup>; für die Spektralklasse  $M$  wurde gezeigt, daß, wenn die Sterne nach der Sichtbarkeit der Banden klassifiziert werden, die absolut hellen Sterne sehr viel stärkere Wasserstofflinien zeigen als die absolut schwachen Sterne. Der erste größere Katalog brachte im Jahre 1917 die spektroskopisch bestimmten Parallaxen von 500 Sternen<sup>3</sup>. Im Jahre 1921 erschien der einen gewissen Abschluß der Entwicklung bildende große Katalog von 1646 spektroskopisch gemessenen Parallaxen<sup>4</sup>. Bis zur Zeit (1933) sind insgesamt rund 4000 Sterne am Mount Wilson-Observatorium untersucht<sup>5</sup>.

Die am Mount Wilson-Observatorium verwendeten Spektrogramme sind mit Spaltspektrographen erhaltene Einzelaufnahmen, die aber nicht eigens für diesen Zweck, sondern im Rahmen eines großen Programms zur Messung von Radialgeschwindigkeiten aufgenommen waren; so fiel die spektroskopische Parallaxenbestimmung als eine Nebenarbeit ab, ohne daß besondere Sternaufnahmen nötig waren.

<sup>1</sup> ADAMS and KOHLSCHÜTTER: Ap. J. **40**, 385 (1914).

<sup>2</sup> ADAMS: Proc. Nat. Acad. Sc. **2**, 143, 147, 152, 157 (1916).

<sup>3</sup> ADAMS and JOY: Ap. J. **46**, 313 (1917).

<sup>4</sup> ADAMS, JOY, STRÖMBERG, BURWELL: Ap. J. **53**, 13 (1921).

<sup>5</sup> ADAMS: Jahresber. des Mount Wilson-Observatorium (1933).

Die Methode, nach welcher am Mount Wilson-Observatorium die Intensitäten der Linien eines Paares verglichen wurden, war folgende: Unter einem Mikroskop wurden die Spektren der einzelnen Sterne nacheinander betrachtet und dabei das Intensitätsverhältnis der beiden Linien eines Paares, die im Spektrum nicht zu weit auseinander liegen dürfen, in einer willkürlichen Skala geschätzt, indem z. B. 0 die Gleichheit der beiden Linien,  $\pm 1$  einen gerade noch merklichen Unterschied in der Intensität bedeutet usw. Es kommt darauf an, daß der Beobachter sich seine natürlich nur für ihn persönlich geltende Skala möglichst sicher und unveränderlich im Gedächtnis einprägt.

Entsprechend dem zweiparametrischen Charakter der spektroskopischen Parallaxenmethode, mußte eine Gruppe von Linienpaaren zur Bestimmung der Spektralklasse (Temperatur), eine zweite Gruppe zur Bestimmung der absoluten Leuchtkraft gesucht werden. Für die Spektralklassifikation gaben die folgenden Linienpaare die genaueste Festlegung:

$F_8 - G_6$ : 4227/H  $\gamma$ ; 4326/H  $\gamma$ ; H  $\gamma$ /4352; H  $\gamma$ /4405; H  $\gamma$ /4384;

$G_6 - K_9$ : 4326/H  $\gamma$ ; H  $\gamma$ /4352; H  $\gamma$ /4405; H  $\beta$ /4872; H  $\beta$ /4958.

Mit Hilfe von Normalsternen wurden die Schätzungsskalen dieser Linienpaare auf die übliche Klassifikationsskala (HARVARD-System) bezogen, und im Mittel aus diesen 5 Linienpaaren konnten die Spektralklassen der einzelnen Sterne recht genau bestimmt werden (mittlerer Fehler beruhend auf 3 Platten ist 0,4 einer HARVARD-Stufe).

Die zur Bestimmung der absoluten Leuchtkraft am Mount Wilson-Observatorium als günstigst befundenen und schließlich hauptsächlich verwendeten Linien sind folgende:

$\lambda$  4077 (Sr II,  $5s^2 S_{1/2} - 5 p^2 P_{1/2}^\circ$ ) stark in absolut hellen Sternen,

$\lambda$  4290 (Ti II,  $3 d^3 4P_{1/2} - 3 d^2 4 p^4 D_{2/2}^\circ$ ) stark in absolut hellen  
Sternen,

$\lambda$  4215 (Sr II,  $5s^2 S_{1/2} - 5 p^2 P_{1/2}^\circ$ ) stark in absolut hellen Sternen,

$\lambda$  4455 (Ca I,  $4s 4 p^3 P_{1/2}^\circ - 4s 4 d^3 D_2$ ) schwach in absolut hellen  
Sternen.

Die aus diesen Linien mit geeigneten Nachbarlinien zur Schätzung der Intensität gebildeten Paare sind nicht gleichmäßig für alle Spektralklassen brauchbar, deshalb wurden die Schätzungen nach folgendem Schema durchgeführt:

$A - F_7$  4077/4072, 4290/4271,

$F_8 - G$  4077/4072, 4290/4271, 4215/4250, 4455/4462, 4455/4495,

$G - M$  4215/4250, 4455/4462, 4455/4495.

Alle Sterne mit Ausnahme der Riesensterne vom  $M$ -Typ und der Cepheiden (veränderliche vom Typus  $\delta$ -Cephei), die speziell behandelt wurden, konnten nach diesem Schema behandelt werden.

Auf Grund von Sternen mit bekannter absoluter Größe, über deren Ableitung gleich gesprochen werden soll, sind leicht die Reduktionskurven oder Reduktionstabellen herzustellen, die für jedes Linienpaar aus der willkürlichen Schätzungsskala des Beobachters die absolute Größe abzulesen gestatten. Als Beispiel sei ein Auszug einer solchen Reduktionstafel des Linienpaares 4215/4250 für die Schätzung von MR. ADAMS abgedruckt; die Tafel gibt direkt die absoluten Sterngrößen (in der Skala Sonne gleich + 5) für die beiden Argumente Spektralklasse (abgeleitet aus der früher genannten Gruppe von Linienpaaren) und Schätzungszahl des Intensitätsunterschieds in der willkürlichen Skala, die hier nur von + 5,0 bis - 2,0 läuft, während sie nötigenfalls bis  $\pm 10$  ausgedehnt wurde.

Reduktionstafel 421/54250.

Schätzung des Intensitätsunterschiedes	$F_8$	$G_4$	$K_0$	$K_4$	$K_8$	$M$
+ 5,0	- 2,9	- 2,4	- 1,7	- 0,6	- 2,9	.....
+ 4,0	- 1,4	- 0,8	+ 0,4	- 0,2	- 1,6	.....
+ 3,0	+ 0,1	+ 0,6	+ 2,7	+ 0,3	- 0,4	.....
+ 2,0	+ 1,7	+ 2,0	+ 3,7	+ 1,2	+ 0,5	.....
+ 1,0	+ 3,2	+ 3,8	+ 4,4	+ 6,0	.....	.....
0,0	+ 4,8	+ 5,1	+ 5,2	+ 6,5	+ 7,2	.....
- 1,0	+ 6,4	+ 6,1	+ 6,1	+ 7,2	+ 8,2	+ 9,0
- 2,0	.....	.....	+ 6,9	+ 7,9	+ 9,4	+ 11,4

Die größte Schwierigkeit besteht in der Beschaffung der absoluten Helligkeiten von Anhaltsternen, die zur Ableitung der Reduktionstabellen dienen sollen, und es ist bei der Bearbeitung des Mount Wilson-Materials hierauf große Sorgfalt verwendet worden. Zwei Wege wurden eingeschlagen: erstens wurden trigonometrisch gemessene Parallaxen und zweitens wurden mittlere statistische Parallaxen aus Eigenbewegungen benutzt. Für die nächsten Sterne geben die trigonometrischen Parallaxen bei weitem die sichersten Resultate, und für die Gruppen von Sternen, für die es möglich war, wurden daher nur diese Werte zur Ableitung von Gruppenwerten der absoluten Größe benutzt. Der zweite Weg wurde nur aushilfswise und zur Kontrolle beschritten, denn, mittlere statistische Parallaxen aus den Eigenbewegungen systematisch einwandfrei abzuleiten, ist äußerst schwierig und bleibt stets an eine Reihe unkontrollierbarer Bedingungen geknüpft. Nur bei den Cepheiden (Veränderlichen vom Typus  $\delta$ -Cephei) und bei den Riesensternen vom  $M$ -Typ, die auch eine Sonderbehandlung bezüglich der Linienpaare erfordern, müssen mittlere statistische Parallaxen die volle Verantwortung übernehmen.

Um ein Urteil über die Genauigkeit der in dem Hauptkatalog von 1646 Sternen angegebenen spektroskopischen Parallaxen zu

bekommen, sind die wahrscheinlichen Fehler der erhaltenen absoluten Größen mit Hilfe der trigonometrisch gemessenen Parallaxen bestimmt worden. Bei einer starken doppelten Unterteilung des Materials nach Spektralklassen und nach absoluten Größen ergeben sich für den wahrscheinlichen Fehler der absoluten Größe eines Sternes in den einzelnen Unterabteilungen sehr verschiedene Werte, die von  $\pm 0,0$  bis  $\pm 0,6$  Größenklassen schwanken. Nimmt man im Durchschnitt den Wert  $\pm 0,40$  als wahrscheinlichen Fehler der absoluten Größe an, so folgt für den wahrscheinlichen Fehler der spektroskopisch bestimmten Parallaxe  $\pi$  selbst der Wert  $\pm 0,18\pi$ , d. h. der wahrscheinliche Fehler ist etwas unter 20% der Parallaxe selbst.

Sehr interessant ist der Versuch STRÖMBERG<sup>1</sup>, die *systematischen* Fehler sowohl der spektroskopischen wie auch der trigonometrischen Parallaxen durch einen Vergleich beider zu bestimmen. Er nimmt an, daß wie die zufälligen so auch die systematischen Fehler der spektroskopischen Parallaxen  $\pi_{sp}$  proportional zu den Parallaxen selbst sind, während die Fehler der trigonometrischen Parallaxen  $\pi_{tr}$  unabhängig von der Größe sind. Sind  $k_{sp}$  bzw.  $k_{tr}$  die Fehler der spektroskopischen bzw. trigonometrischen Parallaxen, so hat man Gleichungen von der Form

$$k_{sp} \cdot \pi_{sp} = \pi_{tr} + k_{tr},$$

aus denen  $k_{sp}$  und  $k_{tr}$  bestimmt werden können. Das Resultat STRÖMBERG<sup>s</sup> ist, daß die systematischen Fehler sowohl der spektroskopischen wie der trigonometrischen Parallaxen so klein sind, daß sie nicht verbürgt werden können.

**3. Ausdehnung auf B- und A-Sterne.** Die bisher geschilderte Methode der spektroskopischen Parallaxenbestimmung versagt bei den frühen Spektralklassen *B* und *A*, weil die benutzten Linien hier nicht vorhanden sind. Es wurde aber zuerst von ADAMS und JOY auch für diese Spektralklassen ein Verfahren ausgearbeitet<sup>2</sup>. Das Verfahren nähert sich der früher erwähnten einfachen Helligkeitsparallaxenmethode, in der nur die Spektralklasse möglichst genau, d. h. in kleine Unterklassen eingeteilt, bestimmt wird, und jeder Unterklasse eine bestimmte absolute Leuchtkraft eindeutig zugeordnet wird, in der also aus dem Spektrum des Sternes nur ein Parameter entnommen wird, während die allgemeine spektroskopische Parallaxenmethode zwei Parameter benutzt. Je früher die Spektralklasse, um so kleiner ist die Streuung in der absoluten Größe der Sterne einer Spektralklasse; es ist daher zu erwarten, daß, je früher der Spektraltyp, um so bessere Resultate in der Ableitung der absoluten Größen erhalten werden, auch wenn nur ein Parameter benutzt wird.

<sup>1</sup> STRÖMBERG: Ap. J. 55, 11.

<sup>2</sup> ADAMS and JOY: Ap. J. 46, 242 (1922); Ap. J. 57, 294 (1923).

Das Verfahren von ADAMS und JOY für die  $A$ -Sterne ist ein Mittelding zwischen den ein- und zweiparametrischen Methoden, indem der zweite Parameter wohl noch vorhanden, aber etwas verkümmert ist. Der erste Parameter bestimmt, wie stets, die Spektralklasse. Der zweite Parameter aber besteht nur darin, daß nach der Schärfe der Linien die Sterne in zwei Gruppen geteilt werden, solche mit unscharfen Linien (bezeichnet durch  $n = \text{nebulous}$ ) und solche mit scharfen Linien (bezeichnet durch  $s = \text{sharp}$ ).

Anschlußsterne mit anderweitig bekannten Parallaxen, mit deren Hilfe die Tafeln zur Reduktion der Schätzungen auf absolute Größen herzustellen sind, stehen für die Spektralklasse  $A$  ausreichend zur Verfügung. Zunächst eine größere Anzahl guter trigonometrisch gemessener Parallaxenwerte, dann aber auch viele zuverlässige Gruppenparallaxen, die aus Eigenbewegung und Radialgeschwindigkeit unter der Annahme paralleler Raumbewegung aller Glieder der Gruppe abgeleitet werden können; die größten dieser Gruppen (Taurusgruppe, Ursa major-Gruppe usw.) enthalten viele  $A$ -Sterne. Schwieriger liegen die Verhältnisse bei den früheren  $B$ -Sternen. Die trigonometrisch gemessenen Werte sind hier weniger zuverlässig, weil die Parallaxen kleiner sind. Aber auch hier konnten Gruppenparallaxen gemeinsam bewegter Gruppen (Plejaden, Oriongruppe, Perseusgruppe, Skorpiongruppe) sowie sonstige statistische Untersuchungen über die Entfernungen der  $B$ -Sterne (PLUMMER, CHARLIER, KAPTEYN) herangezogen werden, so daß die aus allen diesen Quellen abgeleiteten und zur Herstellung der Reduktionstafeln verwendeten Werte vertrauenswürdig zu sein scheinen. Ausgenommen müssen nur die  $O$ -Sterne werden, deren mittlere absolute Helligkeiten noch ganz unsicher sind; sie scheinen eine wesentlich geringere Leuchtkraft als die späteren Spektralklassen  $B_0$  und  $B_1$  zu haben.

ADAMS und JOY finden so folgende Werte für die absoluten Größen der einzelnen Spektralklassen bei unscharfen und bei scharfen Linien<sup>1</sup>:

	Unscharfe Linien	Scharfe Linien
$O_5-O_9$	- 2,5	- 2,5
$B_0$	- 3,1	- 3,1
$B_5$	- 0,5	- 1,1
$A_0$	+ 0,9	+ 0,2
$A_5$	+ 2,3	+ 1,8
$F_0$	+ 2,9	+ 2,6
$F_2$	+ 3,0	+ 2,8

Man ersieht aus der Tabelle, daß die Sterne mit scharfen Linien größere absolute Helligkeit haben, in Übereinstimmung mit der schon von HERTZSPRUNG festgestellten Tatsache, daß die Sterne mit  $c$ -Charakter, welcher besondere Schärfe der Linien kennzeichnet, größere absolute Leuchtkraft haben.

Nach diesem Verfahren haben ADAMS und JOY eine größere Anzahl von Sternen gemessen und die Resultate in zwei Katalogen niedergelegt, von denen der eine für 544 Sterne vom  $A$ -Typ und der zweite für 300 Sterne vom  $B$ -Typ die spektroskopischen Parallaxen gibt. Die erreichte

<sup>1</sup> Nur auszugsweise wiedergegeben. Siehe Ap. J. 46, 242; 57, 294.



Genauigkeit ist dieselbe, welche die späteren Spektralklassen nach der früher geschilderten Methode ergeben hatten; der mittlere Unterschied zwischen den spektroskopisch bestimmten und den zur Reduktion verwendeten Anhaltswerten beträgt  $\pm 0,4$  Größenklassen, so daß die Parallaxen wieder eine Unsicherheit von etwa 20% haben.

Man kann bei dieser Methode der Parallaxenbestimmung im Zweifel sein, ob es sich tatsächlich um eine zwei Parameter benutzende Methode handelt, oder ob es sich im Prinzip nur um einen Parameter handelt, also gewissermaßen die absolute Größe nur aus dem Spektraltyp allein bestimmt wird. Der Spektraltyp, also der erste Parameter, ist bei diesem Verfahren dadurch bestimmt worden, daß die Spektren ihrem allgemeinen Charakter nach (beurteilt nach der Sichtbarkeit der Linien) eingeordnet wurden. Bei den Spektralklassen um  $A_0$  herum sind die Spektren dadurch charakterisiert, daß neben den intensiven Wasserstofflinien mehr und mehr feine Metalllinien mit späterer Spektralklasse auftreten. Diese feinen Metalllinien sind in manchen Sternen scharf, in anderen unscharf. Zweifellos ist die Schärfe der Linien — neben der Gesamtstärke — auch von Einfluß auf die Einordnung der Sterne in die Spektralklassen. Bei verschiedenen Dispersionen und mit verschiedenen Klassifizierungsverfahren könnten die Sterne mit scharfen Linien anders in die Klassen gruppiert werden, als die Sterne mit unscharfen Linien. Es könnte z. B. sein, daß die Sterne mit scharfen Linien um 3—4 Unterklassen früher klassifiziert würden. Dann würde aber in der obigen Tabelle der Unterschied der absoluten Größen für die scharfe und unscharfe Kolumne wegfallen, und wir hätten nunmehr die Bestimmung der absoluten Größe nur aus der Spektralklasse allein, also nur aus einem Parameter ausgeführt.

Diese Bemerkungen sollen aber keinesfalls den Wert des auf dem Mount Wilson-Observatorium für die *A*- und *B*-Sterne angewendeten Verfahrens bemängeln, denn die angegebene Tabelle zeigt deutlich, daß im vorliegenden Falle, also bei den benutzten Spektren und bei der benutzten Methode der Bestimmung der Spektralklasse, durch die Einführung der *n*- und *s*-Charakteristiken praktisch ein Fortschritt erreicht ist.

**4. Ausführung an anderen Sternwarten.** *a) Harvard-Observatorium in Cambridge USA.* Während am Mount Wilson-Observatorium zur spektroskopischen Parallaxenbestimmung Spektren verwendet wurden, die mit dem Spaltspektrograph aufgenommen waren und in erster Linie zur Messung der Radialgeschwindigkeiten dienen sollten, hat das HARVARD-Observatorium in dem für den HENRY DRAPER-Katalog gesammelten Material eine große Anzahl von Spektren zur Verfügung, die mit Objektivprisma aufgenommen sind; SHAPLEY und seine Mitarbeiter haben mit Erfolg versucht, dieses Material zur spektroskopischen

Parallaxenbestimmung zu verwenden<sup>1</sup>. Besonders wertvoll ist, daß hier auch die Sterne des südlichen Himmels (nach Aufnahmen der HARVARD-Station in Arequipa) vorhanden waren. Die benutzten Spektren haben eine Dispersion von etwa 22 mm für das Intervall von  $H\beta$  bis  $H\epsilon$ , die wesentlich kleiner als die Skala der am Mount Wilson-Observatorium benutzten Spaltspektrogramme ist; dazu kommt, daß Objektivprismenaufnahmen wegen der Luftunruhe niemals die gleiche Linienschärfe zeigen können wie Spaltspektrogramme, es war also mit größeren Schwierigkeiten zu rechnen und von vornherein nicht klar, ob die am Mount Wilson-Observatorium benutzten Kriterien auch hier verwendbar sein würden. Als erster Parameter bei der Gruppierung der Spektren diente natürlich wieder der Spektraltyp, der aber nicht erneut bestimmt, sondern dem HENRY DRAPER-Katalog entnommen wurde. Als zweiter Parameter, der die absolute Größe bestimmte, wurde im wesentlichen nur die Linie 4215 ( $Sr^+$ ) benutzt, die mit der Linie 4326 (Fe) verglichen wurde. Die Beschränkung auf ein Linienpaar ermöglicht ein sehr schnelles Arbeiten und scheint in Rücksicht auf die vorliegenden Objektivprismaaufnahmen angebracht.

Der Anschluß des Systemes an Sterne mit bekannten Parallaxen bot Schwierigkeiten, da für Sterne des südlichen Himmels — um solche handelt es sich hier fast ausschließlich — nur wenig trigonometrisch gemessene oder anderweitig bekannte Parallaxen vorhanden sind. Die Beobachter haben ihr Anschlußverfahren gewechselt. Zuerst wurde an das System des Mount Wilson angeschlossen, indem einige dort gemessene Sterne als Anhaltsterne mitgenommen wurden. Später aber wurde ein eigenes System aufgestellt, wofür leider nur mittlere absolute Größen der Anhaltsterne aus den Eigenbewegungen von Boss' Preliminary General Catalogue benutzt werden konnten. Eine große Unsicherheit kommt dabei durch die wohlbekannte, aber numerisch nicht einwandfrei angebbare Erscheinung hinein, daß die mittlere Raumgeschwindigkeit der Sterne mit abnehmender absoluter Helligkeit zunimmt. Um dieser Tatsache so weit wie möglich gerecht zu werden, wurde eine von EDDINGTON und DOUGLAS<sup>2</sup> abgeleitete empirische Beziehung zwischen Geschwindigkeit und absoluter Helligkeit verwendet.

Interessant ist der Vergleich dieses eigenen HARVARD-Systemes mit dem Mount Wilson-System: Es besteht ein konstanter systematischer Unterschied der absoluten Größen von 0,3 bis 0,5 Größenklassen in dem Sinne, daß HARVARD die Sterne um diesen Betrag heller gibt. Da am HARVARD-Observatorium nur  $K$ -Sterne ( $G_5$  bis  $K_5$ ) gemessen

<sup>1</sup> SHAPLEY and LINDBLAD: Harv Circ, p. 228. 1921. SHAPLEY, H. and M. B. SHAPLEY: Harv Circ, p. 232 1922. SHAPLEY and AMES: Harv Circ, p. 243. 1923. SHAPLEY: Harv Circ, p. 246. 1923.

<sup>2</sup> EDDINGTON and DOUGLAS: Month. Notices **83**, 112 (1923).

wurden und diese bis auf verschwindend wenige Ausnahmen Riesensterne sind, so bezieht sich der gefundene Unterschied also nur auf *K*-Riesensterne, und er würde die auch anderweitig (siehe später) vermutete Ansicht stützen, daß auf dem Mount Wilson die *K*-Riesensterne zu schwach angegeben sind; für eine endgültige Entscheidung jedoch ist unsere Kenntnis der mittleren absoluten Größe dieser Sterne noch zu unsicher.

Insgesamt sind bisher von den Harvardbeobachtern die spektroskopischen Parallaxen von 437 Sternen, meistens des südlichen Himmels, bekanntgegeben worden. Die Genauigkeit scheint nicht wesentlich hinter der mit den Spaltspektrogrammen erreichten zurückzustehen, es dürften also auch diese Parallaxen bis auf etwa 20% zuverlässig sein.

b) *Die Arbeiten am Norman Lockyer-Observatorium (England).* Spektralklassen *F* bis *M*. Auch hier wurden Objektivprismenaufnahmen zur Bestimmung spektroskopischer Parallaxen benutzt; die Dispersion betrug 21,4 mm zwischen den Linien *Hβ* und *Hδ*. Das für die späteren Spektralklassen verwendete Verfahren schließt sich — bis auf die Meßmethode der Linienintensitäten — eng an das des Mount Wilson-Observatoriums an<sup>1</sup>. Auf eine erneute Bestimmung der Spektralklasse wurde verzichtet; diese konnte vielmehr, da alle hier gemessenen Sterne auch in der ausführlichen Liste von 1646 Sternen des Mount Wilson enthalten sind, dort entnommen werden. Neben den dort zur Bestimmung der absoluten Größe benutzten Linien wurde noch die Linie 4444 des ionisierten Titan als günstig befunden, und es dienten folgende Linienpaare zur Ableitung der absoluten Größe:

Linienpaar	Spektralklassen	Linienpaar	Spektralklassen
$\lambda 4072/\lambda 4078$	$F_0-G_8$	$\lambda 4326/H\gamma$	} <i>M</i> -Sterne sehr großer Leuchtkraft
$\lambda 4215/\lambda 4227$	$F_0-G_4$	$\lambda 4352/H\gamma$	
$\lambda 4215/\lambda 4250$	$F_0-M_a$	$\lambda 4375/\lambda 4384$	
$\lambda 4272/\lambda 4290$	$F_0-F_6$	$\lambda 4371/\lambda 4179$	} <i>F</i> - und <i>G</i> -, sowie <i>M</i> - Sterne sehr großer Leuchtkraft
$\lambda 4444/\lambda 4455$	$F_6-M_a$	$\lambda 4384/\lambda 4395$	
$\lambda 4455/\lambda 4462$	$G_5-K_6$	$\lambda 4384/\lambda 4400$	
		$\lambda 4384/\lambda 4418$	

An Stelle der sonst üblichen Schätzung der Unterschiede der Linienintensitäten wurde eine Meßmethode eingeführt, die von W. I. S. LOCKYER durchgebildet und als Keilmethode (wedge method) bezeichnet wurde<sup>2</sup>. In einem gewöhnlichen kleinen Meßapparat, durch dessen Mikroskop die Spektralaufnahme des Sternes betrachtet wird, ist zwischen Sternplatte und Lichtquelle ein neutraler geschwärzter Keil angebracht, der durch eine Mikrometerschraube bewegt werden

<sup>1</sup> RIMMER: London Mem. R. Astr. Soc. **62**, 113 (1923) (500 Sterne); **64**, 1 (1927) (525 Sterne).

<sup>2</sup> LOCKYER, W. I. S.: Month. Notices **82**, 226 (1922).

kann. Die Messung der Intensität einer Spektrallinie besteht darin, den Keil durch Drehung der Mikrometerschraube soweit zu bewegen, bis die Spektrallinie unsichtbar wird. Das Verfahren beruht also auf einem „Auslöschprinzip“, ähnlich wie die ältesten Konstruktionen der in der Sternphotometrie verwendeten Keilphotometer, es haften ihm dementsprechend auch die dort erkannten Mängel an, und, so wie dort die Entwicklung zur Verdrängung des „Auslöschprinzipes“ durch das „Vergleichsprinzip“, d. h. die Einführung einer Vergleichslichtquelle geführt hat, dürfte auch hier eine Weiterbildung der Methode in diesem Sinne möglich sein. Jedenfalls ist das Verfahren in der von LOCKYER, EDWARDS und RIMMER verwendeten Art einfach und schnell, und dürfte gegenüber den Schätzungen der Linienintensitäten besonders dann von großem Vorteil sein, wenn entweder die Intensitätsunterschiede der beiden zu vergleichenden Linien sehr groß sind, oder wenn ihre Breite und Struktur sehr verschieden ist. In den Fällen, wo dies nicht der Fall ist — und bei spektroskopischen Parallaxenbestimmungen kann man meist Linienpaare finden, wo es nicht der Fall ist —, dürfte die durch das Meßverfahren erreichte Genauigkeit nicht größer als die durch direkte Schätzung der Intensitätsunterschiede erreichte sein.

*Spektralklassen B und A.* Bemerkenswert ist die von EDWARDS am NORMAN LOCKYER-Observatorium durchgeführte Erweiterung der spektroskopischen Parallaxenmethode auf die Sterne vom Spektraltyp *B* und *A*<sup>1</sup>. Historisch ist es sehr interessant, daß hier, nachdem zunächst — wie sonst überall — *rein empirisch* günstige Linien zum Ausbau einer zweiparametrischen Methode ausgesucht worden waren, sich eine auch theoretisch nach der Serieneinordnung der Linien verständliche einfache Grundlage zu zeigen schien. Doch dieser Schein war trügerisch. Das hat zuerst EDWARDS selbst rein praktisch erkannt und er hat deshalb diese erste Methode aufgegeben und ist zu dem von ADAMS und JOY am Mount Wilson-Observatorium verwendeten Verfahren übergegangen. Später haben PAYNE<sup>2</sup> u. a. auch theoretisch vermutet, daß es sich nicht um eine zweiparametrische Methode handeln konnte.

Das Spektrum der *B*-Sterne ist insofern einfach, als neben den Wasserstofflinien fast nur die Heliumlinien in Frage kommen. In dem auf den Sternspektrogrammen zugänglichen Spektralgebiet hat man folgende Linien des neutralen Heliums:

$\left. \begin{array}{l} 4713,4 \\ 4713,1 \end{array} \right\}$	$1^2 P-3^2 S$	4387,9	$1 P-4 D$	$\left. \begin{array}{l} 4471,7 \\ 4471,5 \end{array} \right\}$	$1^2 P-3^2 D$	4009,3	$1 P-6 D$
$\left. \begin{array}{l} 4121,0 \\ 4120,9 \end{array} \right\}$	$1^2 P-4^2 S$	4143,8	$1 P-5 D$	$\left. \begin{array}{l} 4026,4 \\ 4026,2 \end{array} \right\}$	$1^2 P-4^2 D$		

<sup>1</sup> EDWARDS: Month. Notices **83**, 47 (1922); **84**, 366 (1924) (100 Sterne); **85**, 439 (1925) (100 Sterne); **87**, 364 (1928) (alle bisher bestimmten 300 Parallaxen); **88**, 175 (1929) (125 Sterne); **90**, 523 (1930) (175 Sterne). WOODS: Month. Notices **87**, 387 (1927) (300 Sterne).

<sup>2</sup> PAYNE: Nature **113**, 783.

Von EDWARDS wurde als erster der beiden Parameter die Dublettserie  $1^2 P - m^2 D$  benutzt, und zwar diente sie zur Bestimmung der Spektralklasse, was eine Spektralfolge der Sterne in vollkommener Übereinstimmung mit der HARVARD-Skala ergab (daneben wurde die Linie  $Mg^+$ , 4481,  $2^2 D - 3^2 F$  verwendet). Zwar schien diese Heliumdublettserie  $1^2 P - m^2 D$  auch eine geringe Abhängigkeit mit der absoluten Größe zu zeigen, doch war diese unregelmäßig und wohl hauptsächlich auf die starke Veränderlichkeit dieser Linien mit dem Spektraltyp zurückzuführen. Den zweiten Parameter zur Bestimmung der absoluten Größe bildete die Singlettserie  $1 P - m D$ , im wesentlichen die beiden ersten Linien 4388 und 4144, weil die dritte Linie 4009 nicht mehr im gut abgebildeten Gebiet der Spektra lag und deshalb etwas schwach war. Es zeigte sich hier empirisch deutlich das natürlich zu erwartende analoge Verhalten der Linien derselben Serie sowohl bei der Klassifikation nach der Dublettserie als auch bei der Bestimmung der absoluten Größe nach der Singlettserie.

Da es sich bei beiden Serien um Linien des *neutralen* Heliums handelt, sind von vornherein theoretisch Zweifel berechtigt, da es bei der normalen spektroskopischen Methode auf den Ionisationsgrad ankommt. Immerhin muß man theoretisch auch die Möglichkeit zugeben, daß die Anregungsbedingungen für verschiedene Serien eines neutralen Atomes von der absoluten Größe der Sterne abhängig sein könnten; die Zustände und die Anregungsbedingungen der Sternatmosphären sind so kompliziert und jetzt noch so wenig geklärt, daß man darüber bestimmte theoretische Aussagen nicht machen kann. In Praxis hat EDWARDS selbst sehr bald diese zweiparametrische Methode aufgegeben, und ist zu einer einparametrischen Methode übergegangen, indem er die Linien He 4471, He 4388 und He 4144 alle drei mit den Wasserstofflinien  $H\gamma$  und  $H\delta$  verglich und hieraus direkt die absolute Größe ableitete. Aber auch diese Methode ließ er wieder fallen und kam schließlich auf das Mount Wilson-Verfahren zurück, in dem neben eine normale Spektralklassifikation nach Linienintensitäten eine Beurteilung der Weite der Linien tritt. Während dort nur zwei Gruppen (nebulous und sharp) von Linienbreiten unterschieden waren, gehen aber EDWARDS und seine Mitarbeiter WOODS und RIMMER<sup>1</sup> bis zu 7 Unterstufen in der Schärfe der Linien.

Bei *B*-Sternen bietet die Ableitung der Reduktionskurven zur Bestimmung der absoluten Größen Schwierigkeiten, weil diese Sterne soweit entfernt sind, daß trigonometrische Parallaxen nicht mehr zuverlässig sein können. Es mußte deshalb ausschließlich auf mittlere statistische Parallaxen und auf Gruppenparallaxen gemeinsam bewegter Sterngruppen zurückgegriffen werden.

c) *Arbeiten in Victoria B. C., Canada.* Die am 180-cm-Reflektor des Dominion-Observatoriums in Victoria mit einem Spaltspektrographen

<sup>1</sup> RIMMER: Mem. Solar Obs. Mt. Stromlo (Australia) I. 1930 (350 *B*-Sterne).

zur Messung von Radialgeschwindigkeiten aufgenommenen Sternspektren sind von JOUNG und HARPER zur Bestimmung von spektroskopischen Parallaxen verwendet worden<sup>1</sup>. Die Dispersion der Spektren beträgt etwa 29 Ångström pro Millimeter bei  $H\gamma$ . In Abb. 2 sind 6 Spektren wiedergegeben, je drei von derselben Spektralklasse, aber verschiedener absoluter Leuchtkraft (jedesmal oben die größte, in der Mitte eine mittlere, unten die kleinste). Da zunächst zum Anschluß nicht genügend Sterne mit bekannten Parallaxen vorhanden waren, wurden 500 Sterne mit sicheren trigonometrischen Parallaxen mit dem gleichen Instrument aufgenommen.

Die Bestimmung der Spektralklasse erfolgte hier nicht wie auf dem Mount Wilson durch Messung der relativen Intensitäten von Linienpaaren, sondern durch den allgemeinen Anblick der Spektren, ähnlich wie die HARVARD-Klassifikation ausgeführt wurde, jedoch mit dem Unterschied, daß die dort benutzten mannigfaltigen Kriterien sehr vereinfacht wurden. So wurde für die Spektralklassen bis  $F_0$  nur das Verhältnis der Linie  $K$  zu  $H\delta$  oder  $H + H\epsilon$  beachtet, für die Spektralklassen  $F_0$  bis  $F_8$  wurde die Linie 4227 mit  $H\gamma$  verglichen, und für die Klassen  $F_8$  bis  $F_9$  diente die Intensität der Linie 4227 als Kriterium; alle Sterne, bei denen die Titanoxydbanden sichtbar waren, wurden als  $M$  bezeichnet. Diese Art der Klassifikation erwies sich als ausreichend, besonders wohl deshalb, weil zur Bestimmung der absoluten Größe eine sehr große Anzahl von Linienpaaren benutzt wurde, wodurch kleine Unsicherheiten in der Spektralklasse sich ausgleichen werden.

Für die Bestimmung der absoluten Größe wurden neben den auf dem Mount Wilson benutzten Linienpaaren noch einige andere geeignete Paare ermittelt. Die folgende Tabelle gibt die Linienpaare mit Angabe der Spektralklassen, für welche sie benutzt wurden:

4071,9 : 4077,9	Spektralklassen $A_2$ bis $M_6$	4455,1 : 4462,0	Spektralklassen $F_8$ bis $K_9$
4161,6 : 4167,6	„ $A_2$ „ $K_9$	4455,1 : 4494,7	„ $G_0$ „ $K_9$
4202,2 : 4207,0	„ $G_4$ „ $M_6$	4455,1 : 4482,4	„ $G_6$ „ $M_6$
4215,7 : 4250,6	„ $A_2$ „ $K_2$	4455,1 : 4489,4	„ $G_5$ „ $M_6$
4247,2 : 4250,6	„ $A_2$ „ $K_9$	4482,4 : 4494,7	„ $G_8$ „ $M_6$
4258,5 : 4260,6	„ $A_5$ „ $M_6$	4489,4 : 4494,7	„ $G_5$ „ $M_6$
4271,7 : 4290,1	„ $A_2$ „ $G_4$	4494,7 : 4496,5	„ $G_5$ „ $M_6$

Die Messung der Intensitätsverhältnisse dieser Paare geschah in einfacher und zweckmäßiger Weise mit einer Normalskala von Linien verschiedener Intensität, welche auf folgende Art künstlich hergestellt wurde. Über eine gleichmäßig erleuchtete Fläche (Opalglas) wurden in geringen Abständen 20 dünne Drähte gespannt, und diese Fläche wurde mit einer genau bestimmten Expositionszeit photographiert. Dann wurde ein Draht nach dem anderen weggenommen und jedesmal zwischendurch wieder auf dieselbe Platte in unveränderter Stellung

<sup>1</sup> Publ. Dom. Astroph Ols Victoria 3, 3 (1924) (1105 Sterne).

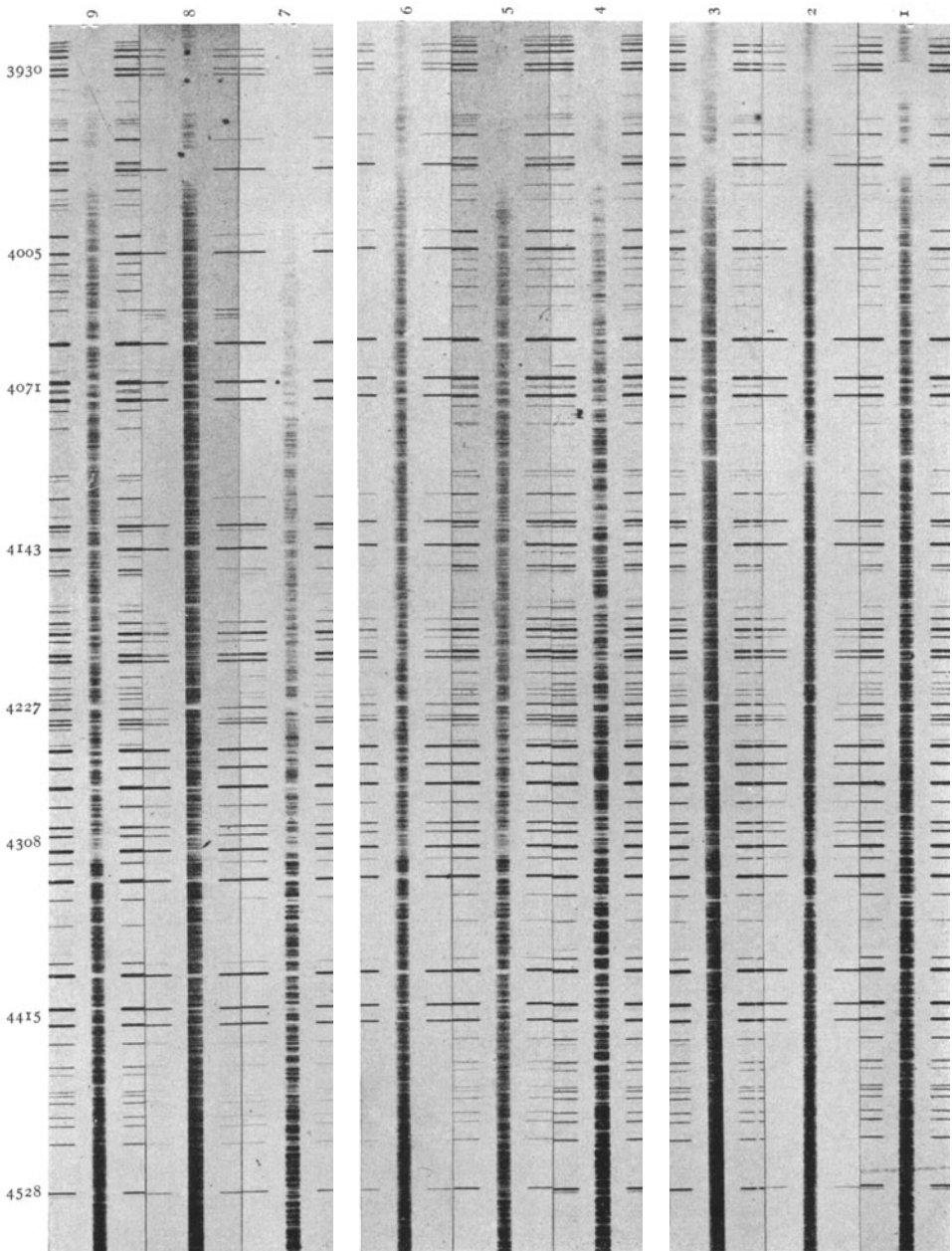


Abb. 2. Spektre von Sternen verschiedener absoluter Größe, nach Aufnahmen des Victoria-Observatoriums.

- |  |  |  |
|--|--|--|
| 1. $\alpha$ Ursæ Minoris, $F_7$ , $M = -2,2$ | 4. $\rho$ Cassiopeiæ, $G_6$ , $M = -3,8$     | 7. $\xi$ Cygni, $K_4$ , $M = -1,5$     |
| 2. $\gamma$ Persei, $F_8$ , $M = +1,0$       | 5. $\varepsilon$ Piscium, $G_6$ , $M = +0,4$ | 8. $\alpha$ Bootis, $K_0$ , $M = +0,2$ |
| 3. $\xi$ Ursæ Majoris, $F_8$ , $M = +5,2$    | 6. $61$ Ursæ Majoris, $G_6$ , $M = +5,7$     | 9. $107$ Piscium, $K_1$ , $M = +6,0$   |

eine neue Exposition von bestimmter Dauer gegeben, die so abgepaßt war, daß man eine Reihe geeignet starker Linien nebeneinander erhielt, die im Aussehen den Linien im Sternspektrum ähnlich waren. Diese Normalskala wird nun über das zu messende Sternspektrum gelegt und der Beobachter sucht sich in der Normalskala zwei Linien aus, deren Intensitätsverhältnis dem Intensitätsverhältnis des zu messenden Linienpaares entspricht. Es sei wohl bemerkt, daß der Beobachter nicht jede einzelne Sternlinie mit einer Linie der Normalskala vergleicht, sondern daß direkt das Intensitätsverhältnis zweier Sternlinien mit dem Intensitätsverhältnis zweier künstlicher Linien verglichen wird, wodurch eine weitgehende Unabhängigkeit von Form und Weite der Linien erreicht wird. Dies Verfahren scheint sich gut bewährt zu haben, es liefert bei großer Schnelligkeit recht zuverlässige Schätzungen, und jede einzelne Schätzung kann auch nach längerer Zeit wiederholt oder kontrolliert werden, was bei nur gedächtnismäßig festgehaltener Skala nicht der Fall ist.

Der nach den Schätzungen der Linienintensitäten kommende zweite Hauptteil jeder spektroskopischen Parallaxenarbeit, nämlich der Anschluß an anderweitige Parallaxen, ist am Victoria-Observatorium sehr sorgfältig und in sehr lehrreicher Weise durchgeführt, die zeigt, wie die spektroskopischen und die mittleren statistischen Parallaxen miteinander verbunden und durch gegenseitige Verflechtung gestärkt werden können. Zunächst wurden wieder trigonometrische Parallaxen verwendet, soweit sie vorhanden und von nicht zu kleinem Betrage waren. Daneben mußten aber wieder mittlere statistische Parallaxenwerte herangezogen werden, und hierbei wurde der richtigen Erkenntnis voll Raum gegeben, daß man mittlere Parallaxen aus Eigenbewegungen für einzelne Sterngruppen niemals einwandfrei ableiten kann, wenn die Gruppeneinteilung der Sterne nach der Größe der Eigenbewegung erfolgt. Im allgemeinen ist es nicht leicht, diese Schwierigkeit zu umgehen; man will die Sterne in Gruppen nach gleicher absoluten Größe gruppieren, hat aber im allgemeinen für die absolute Größe kein anderes Kriterium als die Eigenbewegung. Auf dem Victoria-Observatorium wurde der Weg besritten, für die Ableitung der mittleren statistischen Parallaxen vorläufig reduzierte eigene spektroskopische Parallaxen (oder schon bekannte Mount Wilson-Werte) zur Gruppeneinteilung der Sterne zu verwenden. Es wurden drei verschiedene Methoden zur Ableitung der mittleren statistischen Parallaxen der einzelnen Gruppen angewendet. Die erste mit der parallaktischen Komponente der Eigenbewegung, d. h. der Komponente, die nach dem Apex der Sonnenbewegung gerichtet ist und deshalb das Äquivalent der Sonnenbewegung im Raume ist. Die zweite mit dem Verhältnis der senkrecht zur Apexrichtung gelegenen Eigenbewegungskomponente zur Radialgeschwindigkeit. Die dritte mit der Gesamteigenbewegung und der



Radialgeschwindigkeit<sup>1</sup>. Die drei Methoden gaben gut übereinstimmende Werte der mittleren Parallaxen der einzelnen Gruppen. Diese sorgfältige Reduktion läßt die am Victoria-Observatorium abgeleiteten spektroskopischen Parallaxenwerte als recht zuverlässig erscheinen.

Als Beispiel für eine Reduktionskurve ist in Abb. 3 das von JOUNG und HARPER abgeleitete Diagramm des Linienpaares 4071:4077 wiedergegeben, aus dem mit der Abszisse Spektralklasse und der

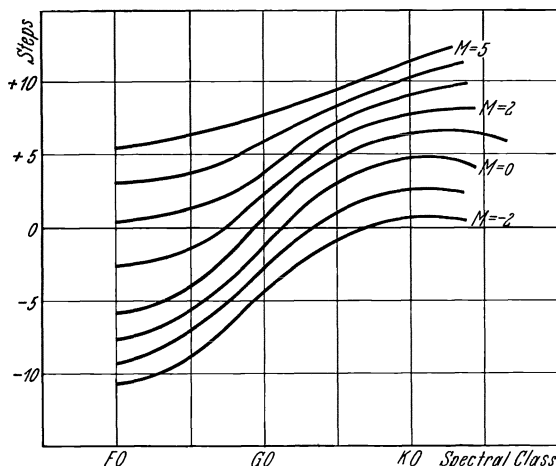


Abb. 3. Beziehung zwischen geschätzter Linienintensität  $\lambda_{4071} : \lambda_{4077}$  und Spektralklasse für verschiedene Werte der absoluten Größe (JOUNG und HARPER).

Ordinate Schätzung des Intensitätsverhältnisses direkt die absolute Größe abgelesen wird.

Eine Untersuchung der systematischen Unterschiede zwischen den am Mount Wilson-Observatorium und am Victoria-Observatorium abgeleiteten spektroskopischen Parallaxen zeigt im allgemeinen gute Übereinstimmung. Nur die Riesensterne der spätesten Spektralklassen scheinen ursprünglich im Mount Wilson-System zu schwach angegeben zu sein. Die zufälligen Fehler sind hier von derselben Größe wie dort, der wahrscheinliche Fehler in der absoluten Größe ist wieder  $\pm 0,4$  Größenklassen. Dieser Betrag ist aus dem Vergleich

<sup>1</sup> Die Formeln sind

$$\pi = 0,237 \frac{v \sin \lambda}{\sin^2 \lambda},$$

$$\pi = 4,738 \frac{\tau}{V_0},$$

$$\pi = \mu (17,8 \sin^2 \lambda + 0,089 V_0^2)^{-\frac{1}{2}},$$

worin  $v$  bzw.  $\tau$  die Komponenten der Eigenbewegung  $\mu$  in Richtung bzw. senkrecht zur Apexrichtung sind, worin ferner  $\lambda$  den Winkelabstand des Sternes vom Apex und  $V_0$  die Radialgeschwindigkeit (korrigiert für Sonnenbewegung) bedeuten.

mit trigonometrischen Parallaxen abgeleitet, während aus der inneren Übereinstimmung der einzelnen zur Schätzung benutzten Linienpaare eine viel höhere Genauigkeit ( $\pm 0,12$  bis  $\pm 0,17$  Größenklassen) sich ergibt. Dieser bedeutende Unterschied im wahrscheinlichen Fehler hat offenbar seinen Grund darin, daß die benutzten Kriterien nicht allein von der absoluten Größe, sondern auch noch von anderen Charakteristiken des einzelnen Sternes (z. B. Masse usw.) abhängen.

d) Am *Arcetri-Observatorium bei Florenz* hat G. ABETTI spektroskopische Parallaxenmessungen der frühen Spektralklassen *B* bis *F* an Objektiv-Prismenaufnahmen durchgeführt<sup>1</sup>. Seine Methode ist ähnlich der von ADAMS und JOY für die *A*-Sterne verwendeten: Zur Klassifikation benutzt er die Breite der Linie *K* und den Unterschied in den Breiten der Linien *H + Hε* und *K*, für die absolute Größe dient die Schärfe der Spektrallinien, unterteilt in drei Stufen *n*, *ns* und *s*. Die oben an die Beschreibung dieser Methode angeknüpften Bemerkungen gelten unverändert auch hier.

e) Am Yerkes-Observatorium hat Miß A. V. DOUGLAS Sterne der Spektralklasse *A* auf Ein-Prismen-Spalt spektrogrammen untersucht<sup>2</sup>. Die Intensitätsverhältnisse der vier Linienpaare, 4215/4227, 4233/4227, 4535/4481, 4549/4481, dienen zur Bestimmung der absoluten Größe. Daneben konnte eine starke Korrelation zwischen Linienbreite und absoluter Größe für die drei Linien 4481, *Hδ* und *H* festgestellt werden. Diese wurde auch zur Ableitung der absoluten Größe benutzt, so daß im ganzen 7 Kriterien zur Verfügung standen. Es ist hier ganz streng eine nur einparametrische Methode durchgeführt, eine Reihung nur nach der absoluten Größe und nicht nach der Spektralklasse, was deshalb möglich war, weil nur Sterne eines engen Spektralklassenbereiches (*B*<sub>9</sub> — *F*<sub>0</sub>) behandelt wurden.

**5. Spektrophotometrische Methoden.** Obwohl diese nicht spektroskopische Parallaxenmethoden im engeren Sinne sind, so kann man sie doch in weiterem Sinne dazu rechnen, und es soll deshalb hier kurz noch darüber berichtet werden. In den spektrophotometrischen Methoden werden nicht einzelne Linien, sondern die Gesamtintensitäten kleiner Spektralgebiete in den Sternspektren miteinander verglichen, und man nennt sie spektrophotometrische Methoden, weil sie auf der Photometrierung (oder auch Schätzung) des kontinuierlichen Spektrums in kleinen Gebieten beruhen. Wir verdanken besonders BERTIL LINDBLAD, zuerst auf dem Mount Wilson-Observatorium, später in Upsala, den Ausbau dieser Methoden<sup>3</sup>. Ihr Vorteil

<sup>1</sup> ABETTI: Mem. S. A. It. (3) 1, 149 (1920); Arcetri Publ. Fasc. 41 (1924); 42 (1925) (275 Sterne).

<sup>2</sup> DOUGLAS: Ap. J. 64, 262 (1926) (200 Sterne).

<sup>3</sup> LINDBLAD: Ap. J. 55, 85 (1922); Month. Notices 83, 503 (1923); Upsala Nova Acta S. IV, 6, Nr. 5 (1925); Vol. extra ordinem editum 1927 — Upsala Medd. 1927, Nr. 11; 1927, Nr. 14. LINDBLAD u. SCHALEN: Upsala Medd. 1927, Nr. 17; LINDBLAD:

liegt besonders darin, daß man mit Spektren sehr geringer Dispersion auskommt, daß also sehr schwache Sterne erreichbar sind. In Upsala werden mit einem Instrument von nur 15 cm Öffnung Sterne 11. Größe erreicht.

Das Prinzip der Methode beruht wieder wie früher in der Gruppierung der Sterne nach zwei Parametern. Als erster Parameter dient wieder die Spektralklasse (oder ein ihm parallel verlaufendes Maß, z. B. der Farbenindex), da er ja die bei weitem wichtigste fundamentale Charakterisierung der Sternspektren liefert. Einen geeigneten zweiten Parameter, der für Sterne gleicher Spektralklasse eine Abhängigkeit von der absoluten Größe zeigte, fand LINDBLAD in der Stärke der Absorption innerhalb der bekannten Cyanbanden, deren Köpfe bei  $\lambda 4216$  und bei  $\lambda 3883$  liegen. Riesensterne zeigen eine stärkere Absorption in diesen Banden, so daß also die Spektren der Riesensterne an diesen Stellen schwächer erscheinen als bei Zwergsternen. Diese Tatsache ist rein empirisch gefunden worden und muß als solche hingenommen werden. Ihre physikalische Erklärung liegt zweifellos in derselben Richtung wie bei den reinen spektroskopischen Parallaxen. Man weiß aus dem Laboratorium, daß das Auftreten dieser Banden durch niedrigen Druck sehr begünstigt wird; dies stimmt mit der astronomischen Beobachtung überein, daß die Cyanbanden im Chromosphärenspektrum der Sonne, wo sehr geringer Druck herrscht, besonders stark auftreten. Dem entspricht, daß in den Atmosphären der Riesensterne mit den geringen Druckgradienten die Banden stärker sein müssen als bei Zwergsternen.

Die mit Objektivprisma aufgenommenen Sternspektren, mit denen LINDBLAD und seine Mitarbeiter in Upsala die Methode durchführten, haben sehr kleine Dispersion, zwischen  $H\beta$  und  $H\epsilon$  nur 1,4 mm. Um die Intensitätsverhältnisse einzelner Gebiete dieser Sternspektren zahlenmäßig schätzen zu können, bediente er sich der auch sonst mit Erfolg in der Sternphotometrie verwendeten „Methode der Belichtungszeiten“. Auf dieselbe Platte werden dicht nebeneinander eine Reihe Bilder gesetzt, deren Belichtungszeiten in einem konstanten Zahlenverhältnis (im vorliegenden Falle  $\sqrt{2}:1$ ) abnehmen, und die Reihe dieser Bilder liefert die photometrische Skala. Wie in anderen Fällen, so hat auch hier diese Methode sich als sehr brauchbar erwiesen, sie arbeitet schnell und zuverlässig. Eine künstliche Verbreiterung der Spektren war nicht nötig, da schon die natürliche Breite eine gute Schätzung oder mikrophotometrische Messung der Intensitätsverhältnisse zuließ; deshalb ist es möglich, mit kurzen Belichtungszeiten zu schwachen Sternen herabzukommen.

Upsala Medd. 1927, Nr 18; Nr 28. PETERSSON: Upsala Medd. 1927, Nr 29. ÖHMANN: Upsala Medd. 1927, Nr 33; 1930, Nr 47. JUNKVIST: Upsala Medd. 1931, Nr 52. STENQUIST: Upsala Medd. 1932, Nr. 54.

Durch zahlreiche Arbeiten von LINDBLAD, SCHALEN, ÖHMAN, JUNGKVIST, STENQUIST hat sich jetzt nach mannigfaltigem Wandel in Upsala ein festes Verfahren herausgebildet, das folgendermaßen kurz charakterisiert werden kann. Erster Parameter ist die Klassifikation nach Spektralklassen, die im wesentlichen nach den HARVARD-Merkmalen erfolgt, jedoch für Spektren kleiner Dispersion vereinfacht, indem nur die in kleinen Spektren am deutlichsten sichtbaren Linien benutzt werden, das sind die Wasserstofflinien, die *K*-Linie des  $\text{Ca}^+$ , das Band *G* bei  $\lambda$  4308 und die *Ca*-Linie 4227. Der zweite Parameter für die absolute Größe ist bei den *A*-Sternen ein anderer als bei den späteren Spektralklassen.

*A*-Sterne: Zwei Charakteristiken für die absolute Leuchtkraft werden benutzt. Erstens die Schärfe der Linien, indem größere Schärfe auch größerer Leuchtkraft entspricht; diese Charakteristik ist besonders günstig für Sterne großer Leuchtkraft. Zweitens wird die Gesamtintensität in den beiden Spektralbereichen 4400 — *H*  $\gamma$  und *H*  $\epsilon$  — *H*  $\zeta$  verglichen, besonders gut bei Sternen geringer Leuchtkraft brauchbar.

Spätere Spektralklassen: Auch wieder zwei Charakteristiken. Erstens Vergleich der Spektralbereiche 4272—4227 und 4184—4144. Das bedeutet die Messung der Intensität der Cyanbande, deren Kopf bei  $\lambda$  4216, d. h. in der Mitte zwischen den beiden verglichenen Bereichen liegt. Zweitens Vergleich von zwei Spektralbereichen, die zu beiden Seiten des *G*-Bandes  $\lambda$  4308 liegen, nämlich  $\lambda$  4383 — *G* und *G* —  $\lambda$  4227. Die physikalische Bedeutung dieser letzten Beziehung ist unbekannt und dürfte recht kompliziert sein, da in den beiden Spektralbereichen von je etwa 80 Ängströmeinheiten sehr viele Einzellinien eine Rolle spielen.

Die spektrophotometrische Methode für Spektren kleiner Dispersion dürfte in Zukunft weitere Bedeutung gewinnen, weil es mit ihr möglich ist, schwächere Sterne als mit der rein spektroskopischen Methode zu erfassen, und deshalb weiter in den Weltraum hinauszudringen. Schon jetzt deuten derartige Messungen an — es sei nebenbei als Beispiel erwähnt —, daß die Verteilung der absoluten Leuchtkräfte unter den Sternen eines bestimmten Raumelements abhängig von der Entfernung ist, im Gegensatz zu der bisher bei allen statistischen Untersuchungen gemachten Annahme, daß diese Verteilung von der Entfernung unabhängig sei.

**6. Überblick und Beziehung zu besonderen astronomischen Problemen.** Die Zahl der gemessenen spektroskopischen Parallaxen ist in den letzten Jahren schnell gestiegen, zur Zeit liegen etwa 8000 Sterne vor. Leider aber bilden sie nicht ein einheitliches System, weil sie aus vielen Einzeluntersuchungen verschiedener Sternwarten herkommen, die mit verschiedenen Instrumenten, mit verschiedenen Dispersionen aufgenommen sind, und die sich besonders durch die

Art, wie der Anschluß an bekannte Parallaxen ausgeführt wurde, unterscheiden. Es wäre von großem Wert, wenn die systematischen Unterschiede der einzelnen Beobachtungsreihen kritisch untersucht würden, und dadurch ein einheitliches geschlossenes System spektroskopischer Parallaxen geschaffen würde. Am Observatorium in Lund ist an der Hand eines Kartenkataloges aller bisherigen Messungen diese Arbeit geplant.

Die spektroskopische Parallaxenforschung reiht sich als Glied in die allgemeine astronomische Forschung zunächst direkt insofern ein, als sie durch die Entfernungsangaben der Sterne an dem Problem des Aufbaues und der Anordnung unserer Sternenwelt mitarbeitet. Alle Parallaxenmessungen sind dadurch an sich von Wert. Im folgenden soll noch auf einige spezielle Probleme, die mit der spektroskopischen Methode zu lösen sind, hingewiesen werden.

a) *Aufbau des Sternsystems.* Wenn man die Rolle betrachtet, die die spektroskopische Parallaxenmethode hierbei spielt, so darf man nicht vergessen, daß sie nicht selbständig ist, sondern des Anschlusses an bekannte Parallaxen bedarf. Infolgedessen scheidet sie hier grundsätzlich aus, soweit es sich um nahe Entfernungen handelt, die durch trigonometrische Parallaxenmessungen erreichbar sind. Innerhalb dieser Entfernungen spielt sie nur eine untergeordnete Rolle, indem sie nichts systematisch Neues beisteuern kann; sie kann höchstens — gewissermaßen interpolatorisch — die Zahl der gemessenen Einzelindividuen vergrößern. Ich halte es deshalb — im Hinblick auf dieses Problem — nicht für angebracht, noch weiter von vielen helleren Sternen die spektroskopischen Parallaxen zu messen; die helleren Sterne sind nur nötig, soweit sie zum Anschluß gebraucht werden. Anders aber die schwachen Sterne, bei denen wir uns in den weiteren Entfernungen befinden, die nicht mehr durch trigonometrische Parallaxenmessung festgelegt werden können. Hier steht insbesondere den spektrophotometrischen Methoden ein nützliches Arbeitsfeld offen.

b) *Absorption im Weltenraum.* Daß für die Lösung des Problems der allgemeinen Absorption die spektroskopischen Parallaxen eingreifen werden, liegt auf der Hand, da es sich um „Helligkeitsparallaxen“, also die Beziehung zwischen absoluter und scheinbarer Helligkeit handelt. Man hat, beginnend mit SEELIGER und KAPTEYN, sehr viele Versuche unternommen, diesem Problem durch statistische Untersuchungen über die Bewegungen der Sterne beizukommen, doch haftet allen solchen Untersuchungen stets die durch etwaige systematische Bewegungen (Rotation der Milchstraße usw.) bedingte Unsicherheit an. Ich denke mir, daß man sich hiervon ganz frei machen könnte, wenn man ein System zahlreicher spektroskopischer Parallaxen ganz streng nur auf trigonometrische Parallaxen gründen würde, und nicht auch auf mittlere statistische Parallaxen, wie es bisher meist geschehen ist.

In den letzten Jahren ist man an das Problem der Absorption im Weltenraum mit Hilfe ganz ferner Objekte, also Sternhaufen und Nebel herangegangen. Dabei handelt es sich aber im wesentlichen um den Weltenraum außerhalb unseres engeren Sternsystem, zu dem die Hauptmasse der beobachteten Einzelsterne gehört; infolgedessen können diese Untersuchungen zur Klärung der Frage nach der Absorption innerhalb unseres Sternsystemes nicht viel beitragen.

c) *Statistik der absoluten Größen.* Eine der bedeutsamsten astronomischen Entdeckungen der letzten Jahrzehnte ist die von HERTZSPRUNG und von RUSSELL unabhängig gefundene Tatsache, daß die Sterne der späteren Spektralklassen in zwei getrennte Gruppen, in Riesensterne und in Zwergsterne, zerfallen, und daß Übergänge zwischen diesen beiden Gruppen ganz fehlen. Diese Erscheinung pflegt in dem sog. „RUSSELL-Diagramm“ anschaulich gemacht zu werden, in welchem jeder Stern durch einen Punkt mit der Spektralklasse als Abszisse und mit der absoluten Größe als Ordinate dargestellt ist. Dieses Diagramm ist von großer Bedeutung geworden, einmal für stellarstatistische Untersuchungen, dann aber auch für den Entwicklungsgang eines einzelnen Sternes, indem man vermutet, daß jeder Stern im Laufe seiner Entwicklung erst den Riesenast und dann den Zwergast durchläuft. Als Beobachtungsmaterial haben spektroskopische Parallaxen zum RUSSELL-Diagramm entscheidend beigesteuert. In der folgenden Tabelle sei als Beispiel die Statistik der absoluten Größen — von 1643 am Mount Wilson beobachteten spektroskopischen Parallaxen aus — in zusammengezogener Form wiedergegeben<sup>1</sup>. Die angegebenen Häufigkeiten der Sterne sind scheinbare Häufigkeiten, also noch nicht auf gleiche

Absolute Größe	Spektralklasse					
	A	F <sub>0</sub> -F <sub>9</sub>	G <sub>0</sub> -G <sub>9</sub>	K <sub>0</sub> -K <sub>3</sub>	K <sub>4</sub> -K <sub>9</sub>	M
bis — 3,1			9	1		1
— 3,0 „ — 2,1		6	12	2		2
— 2,0 „ — 1,1		13	19			2
— 1,0 „ — 0,1	1	11	54	10	1	29
0,0 „ + 0,9	4	16	110	125	126	85
+ 1,0 „ + 1,9	28	31	68	107	8	8
+ 2,0 „ + 2,9	12	81	26	33		
+ 3,0 „ + 3,9		154	21	10		
+ 4,0 „ + 4,9		45	77	10		
+ 5,0 „ + 5,9		3	100	23		
+ 6,0 „ + 6,9			11	57	23	
+ 7,0 „ + 7,9				1	23	
+ 8,0 „ + 8,9					19	2
+ 9,0 „ + 9,9					4	7
+ 10,0 „ + 10,9						12

<sup>1</sup> ADAMS and JOY: Publ. Amer. Astr. Soc. 4, 201 (1920).

Raumvolumina bezogen; es mag deshalb die für statistische Zwecke nicht einwandfreie Auswahl der Sterne das Bild etwas verfälschen, die scharfe Trennung in Riesen und Zwerge bei den späten Spektralklassen kann aber dadurch nicht stark beeinflußt sein.

d) *Massen der Sterne.* Sehr wichtig ist die Möglichkeit, aus den Kriterien der spektroskopischen Parallaxenmethode die Massen von Sternen zu bestimmen, weil es direkte Methoden zur Massenbestimmung nur für Doppelsterne (aus den Bahnbewegungen) gibt. Wie die Masse in die spektroskopische Parallaxe eingeht, ist oben beschrieben worden. Solche spektroskopische Massenbestimmungen sind mehrfach versucht worden, insbesondere von PANNEKOEK<sup>1</sup>, DOIG<sup>2</sup>, GERASIMOVİČ<sup>3</sup>, die Resultate sind jedoch noch umstritten und können noch nicht als gesichert gelten. Zweifellos steht fest, daß die Masse in die benutzten spektroskopischen Kriterien eingeht, doch scheint, wie auch LUNDMARK<sup>4</sup> meint, die bisher erreichte Genauigkeit in der Beobachtung dieser Kriterien noch nicht für sichere Massenbestimmungen auszureichen.

<sup>1</sup> PANNEKOEK: BAN 1, 107 (1922); Obs 46, 304 (1923).

<sup>2</sup> DOIG: JBAA 34, 144 (1924).

<sup>3</sup> GERASIMOVİČ: AN 227, 145 (1926). Charkov: Obs. Publ. 1, 12 (1927).

<sup>4</sup> LUNDMARK: Handbuch Astroph. V 2, 638 (1933).

# Die Messungen der zeitlichen Änderungen der Schwerkraft.

Von **RUDOLF TOMASCHEK**, Marburg/Lahn.

Mit 37 Abbildungen.

<b>Inhaltsverzeichnis.</b>		Seite
I. Einwirkungen, die eine Änderung des Schwerevektors relativ zur Erdoberfläche hervorrufen . . . . .		36
II. Theorie der Gezeitschwankungen der Schwerkraft auf starrer und auf nachgiebiger Erde . . . . .		38
A. Starre Erde. . . . .		39
B. Ozeanfreie elastische Erde . . . . .		42
C. Verhalten der mit Meer bedeckten Erde . . . . .		45
D. Einfluß der kosmischen Bewegung der Erde . . . . .		47
III. Verfahren und Ergebnisse der Bestimmung der Richtungsänderungen der Schwerebeschleunigung . . . . .		48
A. Lotabweichung . . . . .		48
B. Flüssigkeitsneigungsmesser . . . . .		54
C. Pegelmessungen der statischen Meereszeiten . . . . .		57
IV. Verfahren und Ergebnisse der Bestimmung der Schwankungen des Betrages der Schwerkraft . . . . .		58
A. Bestimmung der zeitlichen Schwankungen der Schwerkraft mit Pendeln		58
B. Statische Methoden. Gravimeter . . . . .		63
V. Deutung der erhaltenen Ergebnisse . . . . .		72
A. Über den Einfluß der kosmischen Bewegung der Erde . . . . .		72
B. Ergebnisse der Messungen über die Deformation der Erde . . . . .		76
Literaturverzeichnis . . . . .		79

## I. Einwirkungen, die eine Änderung des Schwerevektors relativ zur Erdoberfläche hervorrufen.

Die Schwerebeschleunigung an einem Punkt der Erdoberfläche ist infolge verschiedener Ursachen dauernden Schwankungen sowohl der Größe als auch der Richtung nach (relativ zu einem mit der Erde fest verbundenen Oberflächenelement) unterworfen. Im Vergleich zum Gesamtbetrag sind die Schwankungen nur klein. Die Intensitätsschwankung überschreitet im allgemeinen nicht den Wert von  $10^{-6}g^*$

\* Unter  $g$  soll im vorliegenden immer der Gesamtbetrag der Schwerebeschleunigung (etwa 981 Gal) verstanden werden.



(etwa  $10^{-3}$  Milligal) im Tag, während die Richtungsänderungen der Lotlinie meist nicht über  $0,1''$  geht.

Die Ursachen für diese Schwankungen sind verschiedenster Art. Die regelmäßigsten Einwirkungen sind die Gravitationseinflüsse der Sonne und des Mondes. Erstere wirkt wegen ihrer großen Masse, letzterer wegen seiner geringen Entfernung. Diese Wirkungen werden als Flutwirkungen zusammengefaßt. Sie sind von der Größenordnung  $10^{-7}g$ , bzw.  $0,02''$  im Tag und haben großes geophysikalisches Interesse, da ihre Verfolgung über das elastische Verhalten des Erdkörpers Aufschluß geben kann. Ihre Wirkung auf den Schwerevektor ist ziemlich verwickelt; es wirken nämlich nicht allein die primären Gravitationskräfte der Himmelskörper, sondern auch sekundär die Deformationen der festen und flüssigen Erde, die Belastungen der Erdoberfläche durch die gezeitenbewegten Wassermassen und in gewissem Maße auch die Gezeiten der Atmosphäre. So kommen Hebungen und Senkungen, sowie Neigungen am Beobachtungsort infolge der wechselnden Belastung der Erde durch die Flutmassen der Ozeane zustande, die durch etwaige Kippbewegungen der Kontinente noch vergrößert werden dürften. Zu diesen gezeitenbedingten Schwankungen treten weitere Veränderungen, die durch Temperatur-, Luftdruckänderungen und sonstige Massenverlagerungen hervorgerufen werden.

Die Neigungsänderungen infolge der Temperatureinflüsse erreichen selbst in guten Kellern gelegentlich das 20fache der Gezeitenbeträge und sie sind selbst in 189 m Tiefe noch merklich gewesen (S. 50). Auch der jährliche Gang der Temperatur macht sich in Schwankungen der Lotrichtung bemerkbar (S. 51). Die Massenverlagerungen der Atmosphäre sind nicht zu vernachlässigen. So beträgt nach Berechnungen von DARWIN (1) die vertikale Bodenverschiebung an einem Beobachtungsort zwischen einem Luftdruckminimum und einem Maximum bis zu  $7\frac{1}{2}$  cm. Auch Massenverlagerungen in tieferen Schichten, seien es Veränderungen des Grundwassers oder Magmaverschiebungen in besonders dazu neigenden Gebieten (S. 59), können Schwereänderungen verursachen. Auch die Änderungen der Lage der Erdachse (Polschwankungen) rufen sowohl eine Lotschwankung hervor, als auch [worauf SPITALER (2) aufmerksam macht] infolge der durch die veränderte Lage der Drehachse der Erde veränderten Zentrifugalkraft eine Schwankung des Betrages der in vertikaler Richtung auf eine Masse wirkenden Kraft. Hierzu kommt noch als physikalisch besonders beachtenswert, daß mit der kosmischen Bewegung der Erde im Weltraum vielleicht eine Schwankung der Schwerkraft verbunden sein könnte. So hat z. B. COURVOISIER (3) geglaubt, eine derartige periodische Änderung im Betrag von etwa  $5 \cdot 10^{-6}g$  täglich gefunden zu haben, die mit einer Hebung und Senkung der Erdoberfläche von insgesamt etwa 30 m täglich verbunden wäre. Das Vorhandensein einer derartigen Schwankung hat

sich zwar nicht bestätigt, doch ist die Existenz eines Einflusses der kosmischen Bewegung, wenn er auch ganz wesentlich kleiner sein müßte, nicht von der Hand zu weisen.

Der experimentelle Nachweis aller dieser Veränderungen der Schwerebeschleunigung ist sehr schwierig, einerseits wegen der Kleinheit der Schwankungen, andererseits wegen der Unregelmäßigkeit und des sehr langsamen Verlaufes der längerdauernden Änderungen. Hierzu kommt noch die große Zahl störender Einflüsse, und zwar nicht nur, solcher, die wie Temperatur, schwankender Druck und Luftfeuchtigkeit, sowie elastische Nachwirkungen direkt auf den Meßapparat wirken, sondern auch solcher, welche in nur schwer feststellbarer Weise die ganze Umgebung des Beobachtungsortes beeinflussen.

Aus diesem Grunde liegt bis jetzt nur ziemlich spärliches Material vor. Das wachsende Interesse an diesen Fragen, sowie die Herstellung einer ganzen Anzahl empfindlicher Anordnungen läßt aber für die nächste Zeit eine steigende Beschäftigung mit diesen Fragen erwarten, die zweifellos zu einer wesentlichen Erweiterung unserer Kenntnisse über das Verhalten der festen Erde, sowie der Flut im freien Ozean führen wird und die vielleicht auch für die Erkenntnis vom Wesen der Gravitation neue Beiträge liefern könnte.

## **II. Theorie der Gezeitschwankungen der Schwerkraft auf starrer und auf nachgiebiger Erde.**

Wegen ihrer außerordentlichen Regelmäßigkeit lassen sich in den Schwerkraftänderungen die Gezeitenwirkungen am genauesten bestimmen. Sie bieten auch geophysikalisch das größte Interesse. Da ferner zum Verständnis der experimentellen Methoden der Untersuchung der Schwerkraftschwankungen das Verhalten der Erde unter dem Einfluß der Gezeitenkräfte als bekannt vorausgesetzt werden muß, soll im folgenden ein kurzer Überblick über deren Theorie gegeben werden.

**Zustandekommen der Gezeitenkräfte.** Zunächst die Bahnen von Erde, Sonne und Mond als Kreisbahnen ansehend, zeigt die Erfahrung, daß die Gesamtheit aller Gravitations- und Fliehkräfte bei der Bewegung dieser Himmelskörper umeinander im Gleichgewicht ist, da bis jetzt eine Änderung der mittleren Entfernung der Erde von Sonne und Mond noch nicht erkennbar geworden ist. Die wegen der elliptischen Form der Bahnen auftretenden Fallbewegungen spielen, da sie sämtliche Teile der Gestirne gleichmäßig erfassen, keine Rolle für das Folgende. Wir wollen ferner zunächst von der Rotation der Erde absehen.

Bei ihrer Bahnbewegung bei der Umkreisung des gemeinsamen Schwerpunktes Erde—Gestirn führen alle Punkte der Erde eine solche Bewegung aus, daß alle ihre Punkte gleiche Kreisbahnen beschreiben.

Es sind daher die Zentrifugalkräfte für alle Punkte der Erde gleich. Die Anziehungskräfte Erde—Gestirn sind aber wegen der verschiedenen Entfernung der einzelnen Punkte der Erde von dem Gestirn nicht gleich. Dadurch resultiert an jedem Ort eine Kraft, die der geometrischen Summe der Anziehungskraft des Gestirns am Beobachtungsort und der durch die Bewegung um den gemeinsamen Schwerpunkt hervorgerufene Zentrifugalkraft am Beobachtungsort gleich ist. Sie wird *Gezeitenkraft* genannt. Im Mittelpunkt der Erde als dem Schwerpunkt der Erdmasse ist nach dem eingangs angeführten Verhalten Anziehungskraft und Zentrifugalkraft gleich. Wir können also die Zentrifugalkraft am Beobachtungsort gleichsetzen der negativen Gravitationskraft im Erdmittelpunkt und die Gezeitenkraft am Beobachtungsort also auch gleichsetzen der geometrischen Differenz der Gravitationskräfte im Beobachtungsort und im Erdmittelpunkt. Wir erhalten demnach an dem Ort, über dem das Gestirn steht, eine zum Gestirn hinweisende,

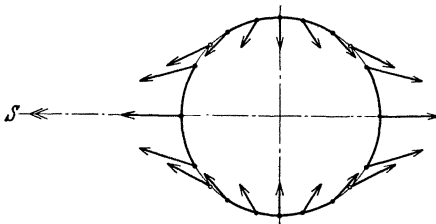


Abb. 1. Vektoren der Gezeitenkraft.

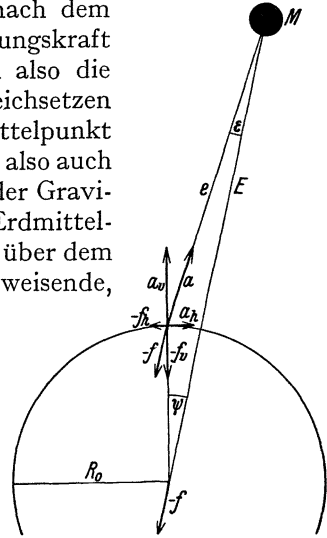


Abb. 2. Gezeitenkraft bei starrer Erde.

auf dem Gegenort auf der Erdkugel eine vom Gestirn wegweisende Kraft. Es entsteht so auf der Erdoberfläche eine Verteilung der Gezeitenkräfte, wie sie in Abb. 1 durch Richtung und Größe der Pfeile für einen das Gestirn enthaltenden Schnitt durch die Erdkugel dargestellt ist. Infolge der täglichen Rotation der Erde wandert dieses System über die ganze Erdoberfläche hinweg, hierbei infolge der dauernden Änderungen des Sonnen- und Mondstandes sich selbst wiederum dauernd verändernd. Ist  $D$  die Entfernung des Gestirns in Erdhalbmessern gemessen, so beträgt die Gezeitenkraft für einen Punkt der Erdoberfläche für den das Gestirn im Zenith steht, rund  $2/D^3$ . Bei der Wirkung des Mondes ist die weggerichtete Gezeitenkraft für den Ort, in dem der Mond im Nadir steht, etwa 5% kleiner als die zum Monde gerichtete Gezeitenkraft an dem Ort, wo er im Zenith steht.

### A. Starre Erde.

**Berechnung der Gezeitenkräfte.** Es sei zunächst angenommen, daß die Erde den Gezeitenkräften *nicht* nachgibt. Mit den Bezeich-

nungen der Abb. 2 erhalten wir, wenn  $k^2$  die Gravitationskonstante ( $6,67 \cdot 10^{-8}$  CGS) und  $M$  die Gestirnmasse bezeichnet:

$$\delta g = -(a_v - f_v) = -k^2 M \left\{ \frac{\cos(\psi + \varepsilon)}{e^2} - \frac{\cos \psi}{E^2} \right\},$$

$$\delta g_h = a_h - f_h = k^2 M \left\{ \frac{\sin(\psi + \varepsilon)}{e^2} - \frac{\sin \psi}{E^2} \right\}.$$

Führt man  $R_0$  ein, so ergibt sich für die Erdoberfläche mit genügender Annäherung (bei der Sonne kann das Glied mit  $R_0/E$  auch noch vernachlässigt werden):

$$\delta g = -\frac{3}{2} k^2 M \frac{R_0}{E^3} \left\{ \cos 2\psi + \frac{1}{3} - \frac{R_0}{E} \cdot (3 \cos \psi - 5 \cos^3 \psi) \right\},$$

$$\delta g_h = \frac{3}{2} k^2 M \frac{R_0}{E^3} \left\{ \sin 2\psi - \frac{R_0}{E} (5 \sin \psi \cos^2 \psi - \sin \psi) \right\}.$$

Es ist nun  $\frac{3}{2} k^2 M \frac{R_0}{E^3} = 0,0824$  Milligal für den Mond und  $0,0376$  Milligal für die Sonne. Die Wirkung der Sonne beträgt also etwas weniger als die Hälfte der Wirkung des Mondes. In Bruchteilen der Schwerebeschleunigung sind also die Flutbeschleunigungen:

$$\delta g_{\odot} = 1/8900000; \quad \delta g_{\ominus} = 1/19400000;$$

$$\delta g_{h\odot} = 1/11900000; \quad \delta g_{h\ominus} = 1/25900000.$$

Das Potential der Gezeitenkräfte in beliebiger Entfernung  $R$  ergibt sich also zu:

$$\delta W = \frac{3}{2} k^2 M \frac{R^2}{E^3} \left\{ \frac{1}{2} \left( \cos 2\psi + \frac{1}{3} \right) - \frac{R}{E} \left( \cos \psi - \frac{5}{3} \cos^3 \psi \right) \right\}.$$

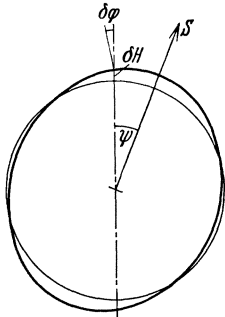


Abb. 3.  
Deformation der Niveaufläche bei starrer Erde.

Division dieses Ausdruckes durch  $g$  liefert direkt die Deformation der Niveaufläche (Fläche gleichen Potentials) (Abb. 3). Mit den Zahlenwerten erhält man für  $R$  klein gegen  $E$  in genügender Annäherung:

$$\delta H_{\odot} = 12,2 \cdot \frac{R^2}{R_0^2} \left\{ \cos 2\psi + \frac{1}{3} \right\} \text{ cm},$$

$$\delta H_{\ominus} = 26,7 \cdot \frac{R^2}{R_0^2} \left\{ \left( \cos 2\psi + \frac{1}{3} \right) - 0,033 \frac{R}{R_0} \cos \psi + 0,056 \frac{R}{R_0} \cos^3 \psi \right\} \text{ cm}.$$

**Harmonische Darstellung.** Das gesamte Gezeitenpotential ist durch einfache Addition des durch den Mond und die Sonne entstehenden Potentials zu erhalten. Führt man die Rotation der Erde ein, so läßt sich das Gezeitenpotential durch eine Summe von je drei Gliedern verschiedener Zeitabhängigkeit darstellen.

Man erhält als erstes Glied eine langperiodische (für den Mond hauptsächlich 14tägige, für die Sonne halbjährliche) Schwankung der Niveaufläche in einer zonalen Kugelfunktion zweiten Grades mit Knotenlinien in  $\pm 35^{\circ} 16'$  Breite. Das Glied enthält auch einen

unperiodischen Teil, der bewirkt, daß die Erde bei vollkommener Nachgiebigkeit dauernd am Äquator um 14 cm höher, am Pol um 28 cm niedriger ist als im gezeitenfreien Zustand. Ferner ist ein (ganztägliches) Glied vorhanden entsprechend einer tesseralen Kugelfunktion zweiten Grades erster Ordnung und ein (halbtägiges) Glied entsprechend einer sektoriellen Kugelfunktion zweiten Grades zweiter Ordnung. In Abb. 4 sind diese drei Pulsationsarten der Niveauflächen wiedergegeben.

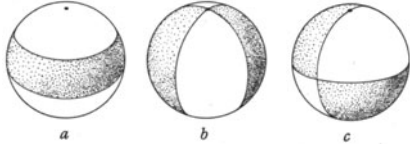


Abb. 4. a—c. Typus der langperiodischen (a), halbtägigen (b) und ganztägigen (c) Tiden.

Man kann nun diese Glieder nach dem Vorgang von W. THOMSON, DARWIN und BÖRGEN in Reihen entwickeln, die sehr rasch konvergieren. Jedes Glied dieser Reihe stellt ein Produkt einer Kugelfunktion zweiten Grades der geographischen Breite und Länge und einer einfachen harmonischen Funktion der Zeit dar. Es ist üblich, diese Glieder mit bestimmten Buchstaben zu bezeichnen. Ein einzelnes solches Glied wird *Tide* genannt. Für die im vorliegenden in Betracht kommende Genauigkeit sind folgende Glieder wichtig, deren Größe und Periode in Tabelle 1 angegeben ist.

$$\delta W = M_2 + N + K_2 \zeta + K_1 \zeta + O + M f \quad (\text{Mondglieder})$$

$$+ S_2 + K_2 \odot + K_1 \odot + P \quad (\text{Sonnenglieder})$$

Tabelle 1. Amplitude und Periode der Gezeitenkräfte.

Zeichen	Name	Mittlere Amplitude <sup>1</sup> in g	Periode Stunden M. Z.
$M_2$	Haupt-Mond-Glied . . . . .	$7,60 \cdot 10^{-8} \cdot \cos^2 \varphi$	12,42
$S_2$	Haupt-Sonnen-Glied . . . . .	$3,55 \cdot 10^{-8} \cdot \cos^2 \varphi$	12,00
$N$	Großes elliptisches Mond-Glied . . . . .	$1,48 \cdot 10^{-8} \cdot \cos^2 \varphi$	12,66
$K_2$	Lunisolares Glied . . . . .	$0,96 \cdot 10^{-8} \cdot \cos^2 \varphi$	11,97
$K_1$	Lunisolares Glied . . . . .	$4,45 \cdot 10^{-8} \cdot \sin 2 \varphi$	23,93
$O$	Mond-Deklinations-Glied . . . . .	$3,17 \cdot 10^{-8} \cdot \sin 2 \varphi$	25,82
$P$	Sonnen-Deklinations-Glied . . . . .	$1,48 \cdot 10^{-8} \cdot \sin 2 \varphi$	24,07
$M f$	14tägliches Glied . . . . .	$1,30 \cdot 10^{-8} \cdot (1/2 - 3/2 \sin^2 \varphi)$	13,66 <sup>2</sup>

Die  $K$ -Glieder haben beide die Periode von einem halben bzw. einem ganzen Sterntag und werden als lunisolare Glieder zu einem  $K_2$ - und  $K_1$ -Glied zusammengefaßt.

Die Schwankungen der Schwerkraft auf der Erdoberfläche erhält man so in der Form

$$\frac{\delta g}{g} = - \frac{3}{2g} k^2 R_0 \sum \frac{M}{E^3} \{ \text{Langperiodische Glieder} + \sum q C \cos(it + V^*) \},$$

worin  $q$  für die halbtägigen Glieder gleich  $\cos^2 \varphi$ , für die ganztägigen

<sup>1</sup>  $= \frac{3}{2g} k^2 M \frac{R_0}{E^3} \cdot \bar{C} \cdot q$ .    <sup>2</sup> Tage.

gleich  $\sin 2\varphi$  zu setzen ist, wenn  $\varphi$  die geographische Breite des Beobachtungsortes bedeutet, und  $\bar{E}$  der Mittelwert der Entfernung Erde—Gestirn ist. Die Größen  $C$  sind wegen der langsamen etwa 19jährigen Schwankung des Winkels zwischen Mondbahn und Äquator und der Wanderung des Schnittpunktes derselben für die Mondglieder etwas veränderlich. Man hat Faktoren berechnet und in Tabellen zusammengestellt, mit Hilfe deren man die über einen gewissen Zeitraum erstreckten Beobachtungen auf den Mittelwert von  $C = \bar{C}$  reduzieren kann.  $V^*$  gibt den Teil des Argumentes an, der von der Stellung des Mondes und der Sonne zu Beginn der Beobachtung abhängig ist. Eingehenderes hierüber sowie Tabellen zur praktischen Ausführung der Berechnungen finden sich bei SCHWEYDAR (4).

### B. Ozeanfreie elastische Erde.

Es sei nun die Tatsache eingeführt, daß die Erde den auf sie wirkenden Kräften nachgibt, der Fall sei jedoch dadurch idealisiert, daß wir von dem Vorhandensein der Ozeane und der Lufthülle absehen,

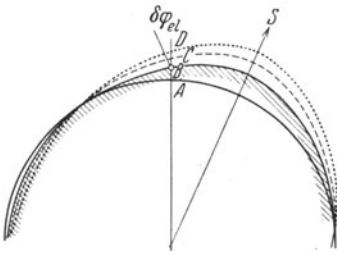


Abb. 5. Deformation bei elastischer Erde. A Kräftefreie Erdoberfläche. B Deformierte Erdoberfläche. C Deformierte Niveaulfläche bei starrer Erde. D Deformierte Niveaulfläche bei elastischer Erde.  $\overline{AB} = \delta r$ ;  $\overline{AC} = \delta H_{st}$ ;  $\overline{AD} = \delta H_{el}$ .

ebenso auch etwaige Teilbewegungen der Erdkruste außer acht lassen. Die durch die Gezeitenkräfte bedingte Verformung hat eine doppelte Wirkung: Erstens wird der mit der Erde fest verbundene Beobachtungsort um den Betrag  $\delta r$  verschoben und zweitens verursacht die Veränderung der Massenverteilung des Erdkörpers infolge der Verformung eine zusätzliche Änderung  $\delta V$  des Schwerepotentials am Beobachtungsort. Dieser Einfluß ist so gerichtet, daß die Verformungen der Niveaulflächen gegenüber den für starre Erde

berechneten verstärkt werden (Abb. 5). Es ist also das Potential am Beobachtungsort infolge der Gezeitenkräfte gegeben durch:  $W_{el} = W_0 + \delta W + \delta V - g \cdot \delta r$ , da in genügender Annäherung  $g = -\frac{\delta W_0}{\delta r}$  gesetzt werden kann. Unter dem Einfluß der Flutkraft, der gegenseitigen Anziehung der Massen und der Erdelastizität verformt sich die Fläche  $r = R_0$  zu  $r = R_0 + k \cdot \frac{\delta W}{g}$ ; es wird also  $\delta r$  proportional  $\frac{\delta W}{g}$  angenommen, so daß  $\delta r = \frac{k}{g} \cdot \delta W$  ist.

Man kann ferner  $\delta V = h \cdot \delta W$  setzen, worin  $h$  ein Proportionalitätsfaktor ist, der von der Dichte und Starrheitsverteilung im Erdkörper abhängt (S. 76). Betrachtet man die rein elastischen Verformungen der starren Erde unter Vernachlässigung des Vorhandenseins der Ozeane (meerfreie elastische Erde), so kann  $\delta V$  hinreichend

genau als Potential einer Flächenbelegung der Erdkugel berechnet werden, deren Flächendichte  $\delta r$  proportional ist. In ähnlicher Weise, wie man aus den auf der Erdoberfläche gemessenen Schwerewerten die Abplattung der genäherten Niveaulächen (Niveausphäroide) infolge der täglichen Erddrehung mit Hilfe des CLAIRAUTSchen Theorems berechnen kann, läßt sich auch  $\delta V$  durch den Ansatz ausdrücken

$$\delta V = \frac{3}{4} \cdot \frac{k^2}{R^3} (A - C) \left( \cos^2 \psi + \frac{1}{3} \right).$$

Hierin bedeutet  $C$  das der Achse Erdmittelpunkt-Gestirn entsprechende Trägheitsmoment der Flächenbelegung, während  $A$  der Wert der anderen zwei Hauptträgheitsmomente ist und  $\psi$  dem Winkel in Abb. 2 entspricht. Es ist dann, und zwar, wie sich zeigen läßt, unabhängig vom Verlauf der Dichte- und Elastizitätsverteilung im Erdkörper, die oben definierte Größe  $h$  für äußere Punkte proportional  $1/r^5$ , da  $\delta W$  nach S. 40 proportional  $r^2$  ist. Man kann danach im folgenden  $h$  als Konstante einsetzen. Es ist also für einen mit der Erde verbundenen Beobachtungsort nach den auf S. 42 angegebenen Gleichungen

$$W_{el} = W_0 + \delta W (1 + h - k).$$

Die Deformation der Niveauläche ist gegeben durch  $\frac{1}{g}(\delta W + \delta V) = \delta H_{el} = \delta H_{st} (1 + h)$ , wobei hier und im folgenden der Index  $_{el}$  sich auf Größen bei meerfreier elastischer Erde,  $_{st}$  auf solche bei starrer Erde beziehen soll. Die Deformationen der Niveaulächen sind also, da  $h$  sich als positiv ergibt (S. 76) durch die Elastizität der Erde vergrößert (Abb. 5). Die Verschiebung der Niveauläche gegenüber dem Beobachtungsort ist  $\delta H_{el} - \delta r = \delta H_{st} (1 + h - k)$ .

*Bestimmung der Verformungen.* Wäre die Erde vollkommen nachgiebig (flüssig) und die Periode der Eigenschwingungen klein gegen die Periode der Gezeitenkräfte, so würde sie die Form der Niveauläche annehmen. Dies ist in gewisser Annäherung der Fall für sehr langperiodische Glieder der Meeresflut. Eine Beobachtung derartiger Glieder an einer ungestörten Küstenstation mit einem mit der festen Erde verbundenen Pegel liefert also direkt die Größe  $\delta H_{el} - \delta r$ . Man kann also aus derartigen Beobachtungen den Ausdruck  $1 + h - k$  berechnen, da  $\delta H_{st}$  streng berechenbar ist (hierbei ist von der bei diesen Gliedern wahrscheinlich sehr geringen Deformation der Erde durch die Meeresgezeiten abgesehen).

Für die *Schwerkraftschwankung* an der Erdoberfläche erhält man, wenn  $R_0$  den Erdradius bedeutet unter Berücksichtigung, daß wegen der Eigenschaften von  $V$  (siehe oben)

$$\frac{\partial \delta V}{\partial r} = -3 \frac{\delta V}{r}, \text{ daß ferner } \left( \frac{\partial g}{\partial r} \right)_{R_0} = -\frac{2g}{R_0} \text{ und } \left( \frac{\partial \delta W}{\partial r} \right)_{R_0} = \frac{2\delta W}{R_0}$$

ist:

$$\delta g_{el} = -\frac{\delta}{\partial r}(\delta W + \delta V) + \left[ \frac{\partial g}{\partial r} \right]_{R_0} \cdot \delta r = -\frac{2\delta W}{R_0} + \frac{3\delta V}{R_0} - \frac{2g}{R_0} \delta r = \left. \begin{aligned} &= -\frac{2\delta W}{R_0} \left( 1 - \frac{3}{2}h + k \right) = -\delta g_{st} \left( 1 - \frac{3}{2}h + k \right) \end{aligned} \right\}$$

Bezeichnet man den Ausdruck  $\frac{\delta g_{el}}{\delta g}$  mit  $\delta_{el}$ , so kann man also, da  $\delta g_{st}$  streng berechenbar ist, durch Beobachtungen der Schwerkraftschwankungen auf einer idealen elastischen Erde den Ausdruck  $\delta_{el} = 1 - \frac{3}{2}h + k$  bestimmen.

Die *Winkelablenkung* eines Lotes in der Richtung  $x$  ist:

$$\delta \varphi_{el} = \frac{\partial (\delta W_{st})}{\partial x} \cdot \frac{1}{g} (1 + h - k) = \delta \varphi_{st} (1 + h - k).$$

Da  $\delta \varphi_{st}$  wieder streng berechnet werden kann, so kann man also durch Beobachtung von Lotabweichungen auf einer idealen starren Erde den Ausdruck  $\gamma_{el} = \frac{\delta \varphi_{el}}{\delta \varphi_{st}} = 1 + h - k$  bestimmen. Man hat also hierin eine zweite unabhängige Methode, um zu diesem Wert zu gelangen. In dem obigen Ausdruck ist  $k \cdot \delta \varphi_{st}$  der Winkel, den die verformte mit der unbeeinflussten festen Oberfläche bildet, während  $(1 + h) \cdot \delta \varphi_{st}$  den entsprechenden Winkel zwischen den Niveaulflächen bei flutfreier und elastischer Erde darstellt.

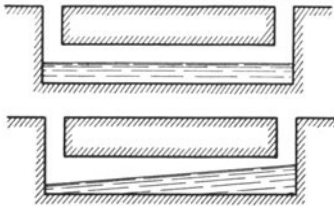


Abb. 6. Prinzip der Messung der Lot-schwankung mittels Flüssigkeitsoberflächen.

Hat man eine Flüssigkeitsoberfläche, deren Eigenschwingungsperiode klein ist gegen die Periode der Flutkräfte, so nimmt sie die Gestalt der Niveaulfläche an. Ist die Oberfläche genügend klein gegenüber den Ausdehnungen der Erde, so gilt dies schon für die kurzzeitigsten Flutglieder. Ist die Flüssigkeit in einem Kanal eingeschlossen, so kann man also dadurch, daß man die Hebung und Senkung der Oberfläche an den Enden des Kanals verfolgt (Abb. 6), indem man mit einer mit der festen Erde verbundenen Marke vergleicht, den Wert von  $\delta \varphi_{el}$  direkt bestimmen. Dies ist also eine dritte Methode, um den Ausdruck  $1 + h - k$  experimentell zu erhalten, doch leidet diese Methode ebenso wie die der Bestimmung der Lot-schwankungen bei ihrer wirklichen Durchführung sehr unter den im nächsten Abschnitt zu besprechenden Einflüssen der Meereszeiten.

Aus den experimentell bestimmten (auf eine meerfreie elastische Erde reduzierten) Werten  $\delta$  und  $\gamma$  lassen sich also die für das Verhalten des Erdkörpers kennzeichnenden Größen  $h$  und  $k$  mittels der Gleichungen  $h = 4 - 2(\gamma + \delta)$  und  $k = 5 - 3\gamma - 2\delta$  bestimmen.

Andererseits lassen sich  $k$  und  $h$  unter Zugrundelegung verschiedener Annahmen über den Aufbau des Erdinnern berechnen;



z. B. ergibt sich unter Voraussetzung einer homogenen Erde von der Dichte  $\epsilon_m(5,5)$  und der Starrheit  $N$  (z. B.  $20 \cdot 10^{11} CGS$ )  $k = \frac{5}{2 + 19N/R_0 \cdot g \cdot \epsilon_m}$ . SCHWEYDAR (5) hat die Rechnung für einen Metallkern mit Gesteinsmantel durchgeführt. Man kann also durch Vergleich der reduzierten, beobachteten mit den berechneten Werten Anhaltspunkte über die Beschaffenheit des Erdinnern bekommen, doch liegt, wie im folgenden gezeigt, eine wesentliche Schwierigkeit darin, die beobachteten Werte auf die der Theorie zugrunde liegenden einer meerfreien, elastischen Erde zurückzuführen.

### C. Verhalten der mit Meer bedeckten Erde.

Die Voraussetzung für Anwendbarkeit der im vorhergehenden Abschnitt abgeleiteten Beziehungen ist, daß die Erde tatsächlich die durch die theoretisch berechenbaren Flutkräfte zu erwartenden Deformationen annimmt, welche Annahme sich in der Proportionalität mit dem Flutpotential sowohl der radialen Erhebung  $\delta r = \frac{k}{g} \delta W$ , sowie des Potentials der verformten Erdgestalt  $\delta V = h \delta W$  ausdrückt. Diese ideale Verformung der Erde wird aber wesentlich gestört durch die Wasserbelegung der Erde, die ja mehr als 70% der Oberfläche ausmacht. Sowohl die Verschiebung der Wassermassen, also die Änderung der Massenverteilung, als auch die Belastung des Untergrundes durch die verschobenen Wassermassen ruft beträchtliche Störungen hervor. Da nun wegen der gegen die meisten Gezeitenperioden langsamen Eigenschwingungsdauer der Ozeane die Gezeitenbewegung derselben nicht mit den Flutkräften im Gleichgewicht, also nicht statisch ist, sondern in sehr komplizierten erzwungenen, durch Resonanz stark beeinflussten Schwingungen der einzelnen Meeresgebiete besteht, ist eine theoretische Behandlung derselben außerordentlich erschwert.

Wenn man die Gleichungen des vorhergehenden Abschnittes verwenden will, so muß man zur Auswertung solche Gezeitenerscheinungen heranziehen, für die die Voraussetzung statischer Gezeiten als erfüllt angesehen werden kann und für die der Einfluß der Meeresbedeckung der Erde gering ist. Leider liegt in dieser Richtung vorläufig nur wenig genügend genaues experimentelles Material vor. Man muß also versuchen, den Einfluß der Meeresbedeckung rechnerisch zu erfassen.

Es hat sich nun gezeigt, wie BERROTH (6) dargelegt hat, daß eine weitgehende Annäherung an die wirklichen Verhältnisse möglich zu sein scheint, wenn man die dynamische Theorie der Gezeiten eines Meeres bestimmter Tiefe, wie sie von S. S. HOUGH entwickelt worden ist, für die Bewegung der Ozeanmassen zugrundelegt. Die dynamische Flut des Meeres läßt sich durch eine Summe von Kugelfunktionen

darstellen, wobei auch Kugelfunktionen höheren Grades (mit geradem Hauptindex) auftreten. Die Berücksichtigung dieser Flutbelegungen kann wieder so erfolgen, daß man das Potential einer Flächenbelegung entsprechender Dichte berechnet. Diese Dichte ist gegeben durch  $\varepsilon \cdot H_n$ , wenn  $\varepsilon$  ( $= 1,03$ ) die Wasserdichte und  $H_n$  die Höhe des entstehenden Wasserberges des der Kugelfunktion  $n$ -ten Grades entsprechenden Gliedes angibt. Das Potential der Wasserhülle läßt sich dann darstellen durch eine Summe

$$\delta V_W = \sum \frac{3g}{(2N+1)\varepsilon_m} \cdot \varepsilon H_n (1 - k_n),$$

worin  $N$  den Starrheitsmodul,  $\varepsilon_m$  die mittlere Dichte der Erde,  $k_n$  den der entsprechenden Kugelfunktion zugeordneten Proportionalitätsfaktor bezeichnet.

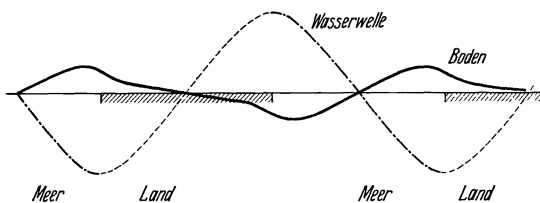


Abb. 7.

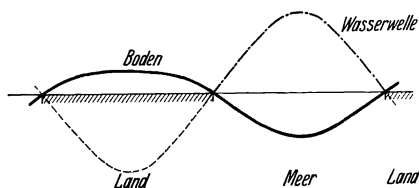


Abb. 8.

Abb. 7 und 8. Verformung der festen Erde durch die dynamischen Gezeiten nach DARWIN und BERROTH.

Die Wasserbelegung ruft ferner eine Zusammendrückung der Erde hervor, so daß die radiale Verschiebung bei Anwesenheit eines (die ganze Erde bedeckenden) Meeres ausgedrückt werden kann durch

$$\delta r = k \frac{\delta W}{g} - k_2 H_2 - k_4 H_4 - k_6 H_6,$$

wobei in die Faktoren  $k$  ähnlich wie auf S. 45 die Größen  $N$ ,  $g$ ,  $R$ ,  $\varepsilon_m$  und  $\varepsilon$  eingehen. Die Größen  $H_n$  sind aus der HOUGHschen Theorie unter Annahme der Meerestiefe berechenbar. Man

kommt mit den experimentellen Ergebnissen in Übereinstimmung, wenn man die auch sonst vernünftige Annahme eines gleichmäßig 5900 m tiefen Meeres zugrunde legt (S. 78). Für die Mondwelle erreicht der Einfluß des Meeres auf das Potential etwa 13%, für die O-Tide etwa 2,6% des Gezeitenpotentials.

Da die Erde im Gegensatz zur Annahme nicht ganz mit Wasser bedeckt ist, muß die verschiedene Verteilung von Wasser und Festland berücksichtigt werden. Durch die Belastung des Meeresbodens und der Kontinentalränder treten elastische Deformationen auf (Abb. 7 und 8), die nach DARWIN und BERROTH aus den oben angegebenen Werten für einen die ganze Erde bedeckenden Ozean berechnet werden können. Man kommt zu dem Ergebnis, daß etwa nur die Hälfte der elastischen Deformationen im Innern eines Kontinentes auftreten dürfte, gegenüber der Verformung, wenn die Meereswelle auch über den Kontinent laufen würde. Man kann auf diese Weise

den Gezeiteneinfluß, wie es scheint, gut berücksichtigen. Näheres darüber siehe auf S. 77.

Da die periodischen Luftdruckstörungen auch nach Kugelfunktionen verteilt sind und wegen der Resonanzerscheinungen in der Atmosphäre zum Teil gut merkliche Amplituden erreichen, so sind ihre Einflüsse bei genauen Beobachtungen ebenfalls in Rechnung zu stellen. Es beträgt z. B. die Amplitude der halbtägigen wandernden Luftdruckwelle  $s = 0,58 \cos^3 \varphi \sin(2t + 90^\circ) + 0,90 \cos^3 \varphi \sin(2t + 195^\circ)$  mm Hg. Luftdruckstörungen größeren, z. B. kontinentalen Umfanges können sehr merklichen Einfluß (bis zu  $\frac{1}{4}$  des Wassereinflusses) haben (s. auch S. 37).

#### D. Einfluß der kosmischen Bewegung der Erde.

Es ist von mehreren Seiten berechnet worden (7), daß unsere Erde im Fixsternsystem relativ zu diesem eine Bewegung mit einer Geschwindigkeit von mehreren hundert Kilometern in der Sekunde besitzt, deren Apex etwa bei  $RA = 300^\circ \pm 30^\circ$ ;  $D = +50^\circ \pm 20^\circ$  zu liegen scheint. Die Frage nach einem Einfluß dieser schnellen kosmischen Bewegung auf den Wert der Schwerkraft an der Erdoberfläche ist natürlich von größtem physikalischen Interesse, da hier eine neue Möglichkeit zur Erforschung der so unzugänglichen Gravitation sich ergeben könnte. Die Frage wurde aktuell durch die Veröffentlichungen von COURVOISIER (3), der tatsächlich eine solche Beeinflussung der Schwerkraft und sogar in ziemlich beträchtlichem Maße gefunden zu haben angab (Ergebnisse siehe S. 73).

Wenn ein Einfluß der kosmischen Bewegung vorhanden ist, so muß er sich vor allem in den Sternzeitgliedern äußern, da die Bewegung relativ zum Fixsternsystem festliegt. Da aber auch die Fluteinflüsse Glieder von Sternzeitperiode enthalten (die  $K$ -Glieder), so kann, wenn der kosmische Einfluß nicht groß gegen diese Gezeiteneinflüsse ist, eine etwaige Wirkung der kosmischen Bewegung nur durch sorgfältige Analyse herausgeschält werden. Man müßte systematische Abweichungen der  $K$ -Glieder gegenüber dem ganzen empirisch gefundenen Wertesystem aller übrigen Flutglieder auffinden. Das ist ein sehr schwieriges Problem, da die Beeinflussungen der einzelnen Tiden durch die dynamischen Gezeiten des Meeres sehr verschieden ist, so daß nur sehr vielseitige langjährige Beobachtungen an den verschiedensten Orten Aufschlüsse geben können, ob derartige Abweichungen etwaigen Meereseinflüssen oder der kosmischen Bewegung zuzuschreiben sind. Vor allem ein genaues Studium der geographischen Verteilung dieser Einflüsse könnte Aufschluß geben, da die sternzeitlichen Einflüsse der Meeresgezeiten nur durch die unregelmäßige Verteilung des Landes zustande kommen.

Eine zweite Schwierigkeit sind die sehr starken sonnentäglichen, vor allem thermisch bedingten Schwankungen ( $S_1$ -Glieder und seine

Oberschwingungen), die namentlich in unmittelbarer Nähe der Erdoberfläche (einige Meter Tiefe) bis zum Hundertfachen der Flutwirkungen ausmachen können. Selbst wenn die kosmischen Einflüsse eine derartige Größe erreichen würden — wie es z. B. von COURVOISIER behauptet wurde — könnten also Schwerebeobachtungen, die (wie es geschehen ist) in der Nähe der Erdoberfläche angestellt werden, erst dann zu ernstlich erörterbaren Ergebnissen führen, wenn mindestens die harmonische Analyse einer ununterbrochenen einjährigen Registrierung mit mindestens stündlichen Werten vorliegt. Wegen des sehr kleinen Unterschiedes in der Periode der sonnenzeitlichen und sternzeitlichen Glieder ist mindestens ein derartiger Zeitraum zu einigermaßen zuverlässiger Trennung notwendig. Aber auch dann sind wegen der starken jahreszeitlichen Schwankungen der S-Glieder die K-Glieder noch sehr unsicher. Eine einwandfreie Registrierung über eine derartige Zeit liegt aber seitens COURVOISIERS noch nicht vor. Es ist natürlich viel einfacher, die Störung der S-Glieder durch Aufstellung der Apparate in genügender Tiefe, sowie durch die möglichste Ausschaltung meteorologischer Einflüsse zu vermeiden, was auch tatsächlich die Nichtexistenz derartig großer sternzeitlicher Schwankungen von der Größenordnung  $10^{-6} g$  erweist. Näheres siehe S. 72.

### III. Verfahren und Ergebnisse der Bestimmung der Richtungsänderungen der Schwerebeschleunigung.

#### A. Lotabweichung.

**Prinzip der Messungen.** Die genauesten bisher ausgeführten Messungen beruhen auf der Bestimmung der Lotabweichungen. Da ein Lot sich senkrecht zur Niveauläche einstellt und da die Vergleichsmarke und der Aufhängepunkt die Bewegung der Erdoberfläche mitmachen, so mißt man in der Lotabweichung die Differenz der Verformungen der Erdoberfläche und der Niveauläche. Auf einer vollkommen nachgebenden Erde würde man also trotz stärkerer Verformung gegenüber der unbeeinflussten Erde doch keine Lotabweichung finden. Die Schwankungen der elastischen Erde gegenüber der unbeeinflussten wären aber durch Beobachtungen der Zenithrichtung zu bestimmen, doch sind die astronomischen Methoden dazu zu ungenau (vgl. S. 74). Die Beobachtung eines freihängenden Lotes ist wegen der großen hierzu erforderlichen Länge, da die Schwankungen höchstens nur  $0,1''$  betragen und auf  $0,0001''$  bestimmbar sein sollen, noch nicht durchgeführt worden. Bei 100 m Länge würden die Schwankungen der Spitze infolge der Gezeitenwirkung nur  $0,1$  mm ausmachen.

Ein sehr geeignetes Instrument zum Nachweis so kleiner Neigungsänderungen ist aber das Horizontalpendel. Es wurde im Prinzip

1832 von dem Münchner Studenten HENGLER angegeben und erst viel später, zuerst wohl 1869 von ZÖLLNER praktisch ausgeführt. Die Anordnung besteht darin, eine Masse  $M$  um eine fast vertikale Achse schwingen zu lassen (Abb. 9). Fällt die Achse des Pendels mit der Lotlinie zusammen, so ist das Pendel (bis auf etwaige Torsionskräfte der Aufhängung, von denen im folgenden abgesehen sei) im indifferenten Gleichgewicht. Wird aber die Achse gegen die Lotlinie geneigt, so dreht sich das Pendel, bis seine Ruhelage in der durch Achse und Lotlinie gelegten Ebene liegt. Erfährt nun die Achse des Pendels eine Neigung senkrecht zu dieser Ebene, dann schlägt das Pendel aus, und zwar ist der Ausschlag um so größer, je kleiner die Anfangsneigung Achse—Lotlinie in der ursprünglichen Ruhelage ist. Da das Pendel — einmal mit vorgegebener Neigung eingestellt — nur auf Komponenten der Lotschwankung anspricht, die senkrecht zu seiner vorgegebenen Ruhelagenebene wirken, so ist es notwendig, zwei zueinander senkrecht wirkende Pendel gleichzeitig registrieren zu lassen, um durch Zusammensetzung der Komponenten die wirkliche Neigungsschwankung zu ermitteln.

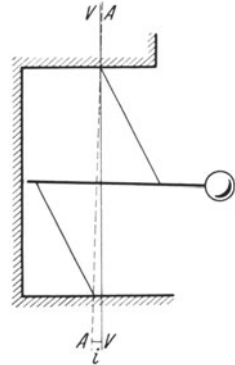


Abb. 9. Schema des Horizontalpendels.

Ist  $i$  die dem Apparat erteilte Neigung der Pendelachse gegen die Lotlinie in der Ruhelagenebene und ist  $\delta\varphi$  der zu messende Lotschwankungswinkel senkrecht zu dieser Ebene, so ist es der statische Ausschlags-

winkel  $\delta\Phi = \frac{\sin i}{\delta\varphi}$ , der meist fortlaufend photographisch registriert wird. Den Winkel  $i$  bestimmt man aus der Schwingungsdauer  $T_i$  des Pendels in seiner Arbeitslage und der Schwingungsdauer  $T_h$  des Pendels, wenn es als gewöhnliches Pendel mit horizontaler Achse schwingt. Es ist dann, da im ersten Fall von der Schwerebeschleunigung nur die Komponente  $g \cdot \sin i$  wirksam ist:  $\sin i = T_h^2/T_i^2$ .

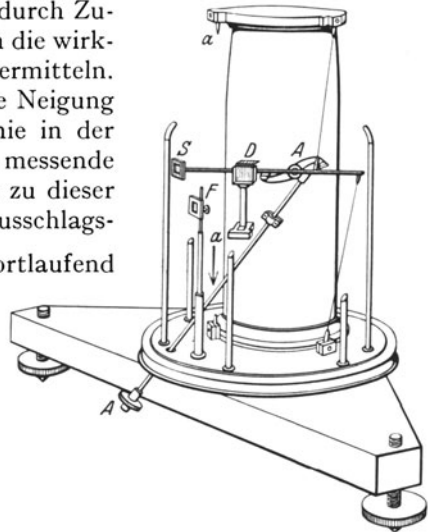


Abb. 10. Horizontalpendel mit Fadenaufhängung. (Potsdamer Ausführung.)  
*F* Fester Spiegel. *D* Dämpfung. *A*—*A* Arretiervorrichtung. *a*—*a* Aufhängevorrichtung des zweiten Pendels.

Bei den bisher genauesten Messungen von SCHWEYDAR waren die Daten:  $2 T_0 = 0,87$ ;  $2 T_i$  etwa 30 sec (im Laufe der Zeit variabel). Es entsprach 1 mm Ordinatenänderung auf den Registrierstreifen

einer Neigungsänderung von  $\delta \varphi = 0,022''$ . Abb. 10 zeigt schematisch die Ausführung eines solchen Pendels, Abb. 11 das Aussehen einer neueren Ausführungsform aus geschmolzenem Quarz für gröbere Messungen ( $0,1''$ ).

**Ergebnisse der Messungen mit dem Horizontalpendel.** Als erstem ist es REBEUR-PASCHWITZ 1892/93 in Straßburg gelungen, den Einfluß des Mondes auf die Schwerebeschleunigung festzustellen. In den folgenden Jahren wurden derartige Versuche mehrmals wiederholt. Erst die von SCHWEYDAR (8) in einem Bergwerk in 189 m Tiefe bei

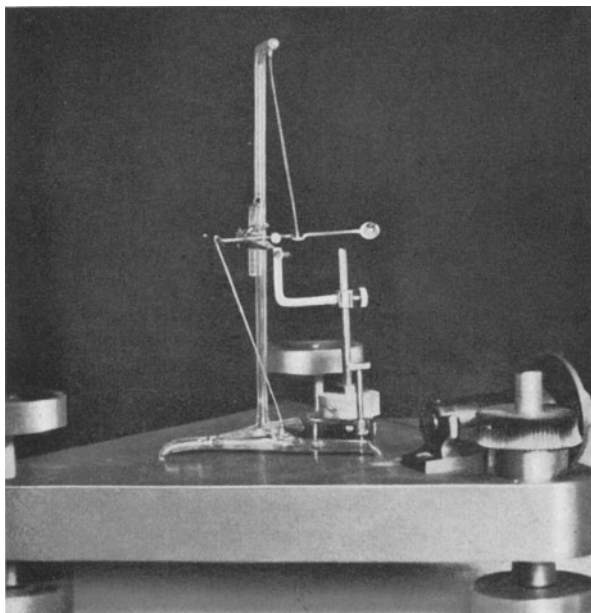


Abb. 11. Horizontalpendel aus geschmolzenem Quarz von JSHIMOTO. (Aus Z. Geophysik.)

Freiberg i. Sa. von Dezember 1910 bis Dezember 1915 durchgeführten Registrierungen hatten eine so große Genauigkeit, daß die Einzelheiten der Flutwirkungen und Erdbewegungen verfolgt werden können. Es wird daher im folgenden hauptsächlich auf diese Arbeit Bezug genommen, die bis jetzt die einzige umfassende Arbeit auf diesem Gebiet geblieben ist. Die verwendeten Horizontalpendel entsprachen etwa der in Abb. 10 gezeichneten Anordnung. Die näheren Daten sind bereits oben angegeben worden.

Die Amplitude von  $S_1$ , die bei gewöhnlichen Kellern bis zum zofachen der Gezeiteneinflüsse steigen kann und auch von HECKER in 25 m Tiefe in Potsdam noch mit dem 5fachen Betrag der Flutglieder beobachtet wurde, zeigte sich in 189 m Tiefe schon so sehr abgeschwächt, daß sie nur mehr  $\frac{1}{4}$  der Amplitude von  $M_2$  und  $\frac{1}{3}$  des

größten lunisolaren Gliedes  $K_1$  erreichte. In dieser Tiefe beschreibt das Lot unter diesem meteorologischen Einfluß täglich eine flache Ellipse mit den Achsen  $0,0021$  und  $0,0006$ , wobei die große Achse  $N-S$  liegt. Auch die jahreszeitlichen Schwankungen der Temperatur und des Luftdruckes pflanzen sich in diese Tiefe fort. Es ergaben sich für diese beiden Pendel (I: Azimut =  $50^\circ 29'$ ; II: =  $139^\circ 35'$ ):  $\delta \varphi_I = 0,24 \cos(30^\circ \mu - 176^\circ)$  und  $\delta \varphi_{II} = 0,33 \cos(30^\circ \mu - 251^\circ)$ . Hierin zählt  $\mu$  die Monate ( $\mu = 0 = \text{Januar}$ ). In diesen Ausdrücken dürfte aber auch noch die Polschwankung enthalten sein, deren Amplitude bis  $0,4$  beträgt.

Die Beobachtungen der kurzperiodigen Tiden sind so genau, daß nicht nur das  $M_2$ -Glieder, sondern auch die übrigen in Tabelle 1, S. 41 angegebenen Glieder der Flutbewegung abgeleitet werden können. Das Material wurde in Abschnitten von 371 Tagen ausgewertet (günstigster Zeitraum zur Bestimmung der Glieder  $K_1$  und  $P$ ). Die Registrierstreifen wurden für jede Stunde MEZ abgelesen und die so erhaltenen Werte der harmonischen Analyse unterworfen, wobei durch bestimmte Rechenmethoden (4) der Einfluß des unperiodischen Ganges herabgedrückt werden kann, der seine Ursache hat in elastischen Nachwirkungen des Apparates und dauernden Änderungen der Neigung, sei es des Gebirges, sei es des Pfeilers. Man erhält so für jedes Flutglied Ausdrücke von der Form  $R \cdot \cos(it - \zeta)$ , die — um die Ergebnisse der verschiedenen Registrierabschnitte vergleichbar zu machen (S. 42) — durch Multiplikation mit den aus Tabellen verfügbaren Faktoren auf die Mittelwerte  $\bar{C}$  zu reduzieren sind, so daß man schließlich die Ausdrücke  $H \cos(it - \kappa')$  erhält. Das  $\kappa' = \kappa + V^*$  in den folgenden Tabellen ist auf Ortszeit umgerechnet. Die Ergebnisse der Analyse sind für sämtliche bestimmten Glieder bereits auf die Azimute  $N$  und  $W$  umgerechnet in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2. 5jährige Mittelwerte der Lotabweichungen nach SCHWEYDAR.

	Nördliche Komponente		Westliche Komponente	
	$H$ in $0,0001$	$\kappa'$	$H$ in $0,0001$	$\kappa'$
$M_2$	$4,18 \pm 0,06$	$192^\circ 5 \pm 1^\circ 0$	$6,05 \pm 0,18$	$89^\circ 2 \pm 1^\circ 6$
$S_2$	$3,91 \pm 0,18$	$148^\circ 9 \pm 3^\circ 1$	$3,09 \pm 0,22$	$85^\circ 4 \pm 3^\circ 2$
$N$	$0,96 \pm 0,09$	$196^\circ 9 \pm 5^\circ 8$	$1,25 \pm 0,10$	$82^\circ 2 \pm 4^\circ 1$
$K_2$	$0,85 \pm 0,12$	$171^\circ 2 \pm 8^\circ 6$	$0,85 \pm 0,12$	$92^\circ 7 \pm 7^\circ 6$
$K_1$	$0,95 \pm 0,22$	$41^\circ 1 \pm 14^\circ 1$	$5,80 \pm 0,13$	$91^\circ 6 \pm 0^\circ 4$
$O$	$1,77 \pm 0,39$	$353^\circ 1 \pm 4^\circ 9$	$4,01 \pm 0,20$	$90^\circ 6 \pm 4^\circ 6$
$P$	$1,01 \pm 0,16$	$71^\circ 0 \pm 10^\circ 0$	$2,29 \pm 0,16$	$99^\circ 5 \pm 5^\circ 0$

In Abb. 12 sind die Ergebnisse für zwei Glieder graphisch dargestellt. Eine Kontrolle der erhaltenen Werte wurde durch eine etwas abgeänderte Analyse erhalten, die gut übereinstimmende Werte ergab. Es ist nach diesen Ergebnissen die Bewegung  $\delta \varphi$  der Spitze eines

freihängenden Lotes relativ zur Erdoberfläche während eines beliebigen Tages (dessen Datum zur Ermittlung der astronomischen Werte  $V^*$  der einzelnen Tiden zu benutzen ist) gegeben durch folgende Gleichungen, wobei  $\delta\varphi$  als Summe der harmonischen Glieder  $\delta\varphi = M_2 + S_2 + N + K_2 + K_1 + O + S_1 + P$  ausgedrückt wird. Es ergab sich:  $\delta\varphi_N = 0,00418 f_{M_2} \cdot \cos(28,98 t + V_{M_2}^* - 192,5) + 0,00391 \cdot \cos(30^0 t - 148,9) + 0,00096 f_N \cdot \cos(28,44 t + V_N^* - 196,9) + 0,00085 f_{K_2} \cdot \cos(30,08 t + V_{K_2}^* - 171,2) + 0,00095 f_{K_1} \cdot \cos(15,04 t + V_{K_1}^* - 41,1) + 0,00177 f_O \cdot \cos(13,94 t + V_O^* - 353,1) + 0,00207 \cos(15^0 t - 88,6) + 0,00101 \cos(14,96 + V_P^* - 71,0)$ .

$\delta\varphi_W = 0,00605 f_{M_2} \cdot \cos(28,98 t + V_{M_2}^* - 89,2) + 0,00309 \cdot \cos(30^0 t - 85,4) + 0,00125 f_N \cdot \cos(28,44 + V_N^* - 82,2) + 0,00085 f_{K_2} \cdot \cos(30,08 t + V_{K_2}^* - 92,7) + 0,00580 f_{K_1} \cdot \cos(15,04 + V_{K_1}^* - 91,6) + 0,00401 f_O \cdot \cos(13,94 t + V_O^* - 90,6) + 0,00057 \cos(15^0 t - 187,0) + 0,00229 \cos(14,96 + V_P^* - 99,5)$ .

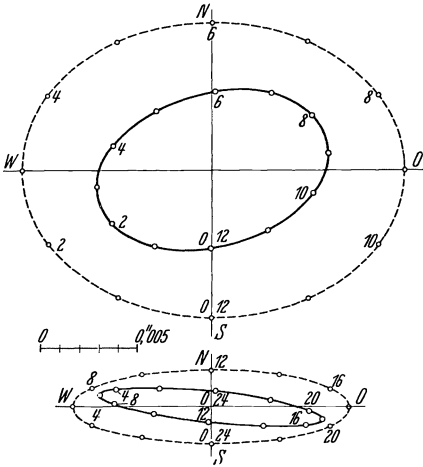


Abb. 12. Theoretische (gestrichelt) und beobachtete (ausgezogen) Lotschwankungen der Flutglieder  $M_2$  (oben) und  $K_1$  (unten) nach Messungen von SCHWEYDAR in Freiberg (Sa.) in 189 m Tiefe.

In diesen Ausdrücken bedeuten die Größen  $f$  Faktoren zur Zurückführung die von der 19jährigen Periode unabhängigen Mittelwerte (S. 42).

Die Abb. 13 und 14 zeigen die aus diesen 5jährigen Mittelwerten berechneten Lotbewegungen an zwei

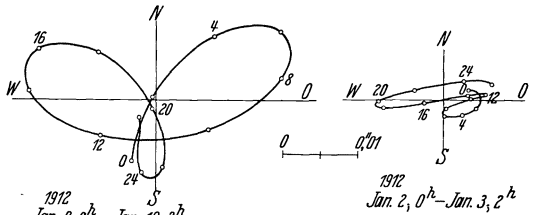


Abb. 13 und 14. Lotschwankungen bei Springflut und Nippflut aus 5jährigen Mittelwerten berechnet. (Nach SCHWEYDAR.)

bestimmten Tagen, wobei die Abb. 14 der Nippflut, die Abb. 13 der Springflut entspricht. Die Genauigkeit der Mittelwerte der Amplituden beträgt etwa  $0,00016$ , für die jährlichen Mittelwerte ist er etwa 2—3mal so groß. Die Unsicherheiten für die einzelnen Glieder sind:  $M_2$  etwa 3%,  $K_1$  5%,  $O$  7%, bei den kleineren Gliedern 10%. Die prozentuale Unsicherheit von  $\varkappa$  geht für kleine  $\varkappa$  bis 50%.

**Auswertung der Ergebnisse.** Tabelle 3 gibt eine Zusammenstellung der erhaltenen Ergebnisse, verglichen mit den für eine starre Erde berechneten, da der Wert  $\gamma = \frac{\delta\varphi}{\delta\varphi_{st}}$  dieses Verhältnisses der Amplituden



nach S. 44 für das elastische Verhalten der Erde charakteristisch ist. Unter  $\varkappa$  ist die Phasendifferenz der beobachteten gegen die berechnete Bewegung gegeben. Positives  $\varkappa$  entspricht einer Verspätung, negatives einer Verfrühung des harmonischen Gliedes gegen das fluterzeugende Gestirn. Wie man aus Tabelle 3 und Abb. 12

Tabelle 3. Vergleich der beobachteten Lotschwankungen mit den für eine starre Erde berechneten. Nach SCHWEYDAR.

Einheit von  $H$ : 0",001; Index N = Nordsüd; W = Ostwest.

	$H_{\text{beob}}^W$	$H_{\text{st}}^W$	$\gamma_W$	$\varkappa$	$H_{\text{beob}}^N$	$H_{\text{st}}^N$	$\gamma_N$	$\varkappa$
$M_2$	6,05	9,97	0,607	-0 <sup>o</sup> 8	4,18	7,74	0,540	+ 12 <sup>o</sup> 5
$S_2$	3,09	4,63	0,667	-4 <sup>o</sup> 6	3,91	3,60	1,086	- 31 <sup>o</sup> 1
$K_2$	0,85	1,26	0,675	+ 2 <sup>o</sup> 7	0,85	0,98	0,867	- 8 <sup>o</sup> 8
$N$	1,25	1,93	0,648	- 7 <sup>o</sup> 8	0,96	1,50	0,640	+ 16 <sup>o</sup> 9
$K_1$	5,80	7,16	0,810	+ 1 <sup>o</sup> 6	0,95	1,89	0,503	- 138 <sup>o</sup> 9
$O$	4,01	5,09	0,788	+ 0 <sup>o</sup> 6	1,77	1,34	1,321	- 186 <sup>o</sup> 9
$P$	2,29	2,37	0,966	+ 9 <sup>o</sup> 5	1,01	0,62	1,628	- 109 <sup>o</sup> 0
$S_1$	0,57	—	—	—	2,07	—	—	—

ersieht, sind die beobachteten Lotschwankungen kleiner als die für starre Erde berechneten. Da das Horizontalpendel die Differenz der Verbiegung der festen Oberfläche gegen die Verbiegung der Niveaufläche mißt, so deutet dies auf ein nur teilweises Nachgeben der Erde gegen die Flutkräfte hin. Ferner treten zum Teil sehr bedeutende Phasenverschiebungen auf. Bemerkenswert ist ferner, daß die  $\gamma$ -Werte nicht nur für die einzelnen Tiden, sondern auch für die beiden Komponenten ein und derselben Tide in verschiedenen Richtungen verschiedene Werte ergeben. Man hat dies gelegentlich als Zeichen einer nach verschiedenen Richtungen verschiedenen Elastizität der Erde gedeutet. Doch ist heute nach den Untersuchungen von SCHWEYDAR (9) klar, daß dies alles vielmehr darauf hindeutet, daß die beobachteten Lotschwankungen nicht allein in der Wirkung der Flutkräfte auf die elastische feste Erde ihre Ursache haben. Ferner können selbst kleine Verspätungen der Lotbewegung gegen das Gestirn nicht auf innere Reibung innerhalb der Erde zurückgeführt werden. Wie nämlich SCHWEYDAR (5) gezeigt hat, müßte das Pendel dem Monde vorauslaufen, wenn die Gezeitendeformation infolge innerer Reibung sich verspätet. Er konnte ferner zeigen (10), daß die Gezeiten der Erde rein elastische Vorgänge sind und daß die beobachteten Phasendifferenzen und die ungleichen Werte von  $\gamma$  auf sekundäre Wirkungen vor allem infolge der Gezeiten des Meeres zurückzuführen sind. Die eingehende Behandlung dieser Fragen erfolgt in Abschnitt VI, S. 76.

## B. Flüssigkeitsneigungsmesser.

Es wurde bereits auf S. 44 erläutert, daß man durch Bestimmung der Neigung einer Flüssigkeitsoberfläche gegen eine mit der Erdoberfläche fest verbundene Marke ebenfalls die Größe  $\gamma$  bestimmen kann. A. A. MICHELSON hat zuerst die praktische Ausführung dieses Versuches unternommen (11) und schließlich 1916/17 zusammen mit H. G. GALE eine längere Meßreihe mit größerer Genauigkeit durchgeführt (12). Die Schwankungen der Oberfläche gegenüber der festen Wand wurden interferometrisch gemessen, indem die Änderungen der Wasserhöhe an den beiden Enden des Kanals fortlaufend registriert

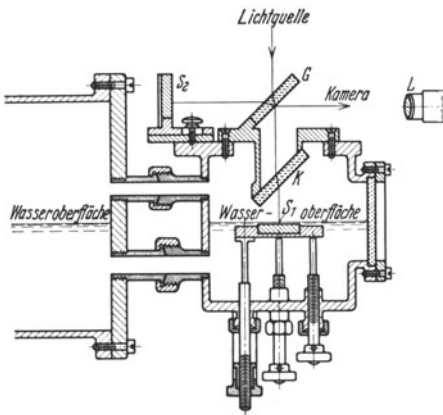
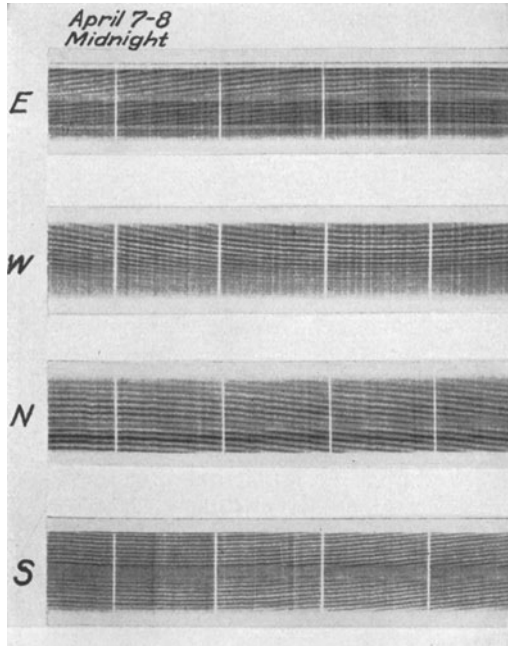


Abb. 15. Interferenzeinrichtung zur Messung der Wasserhöhe von MICHELSON und GALE.

wurden. Es wurden zwei Röhren benutzt, eine Ostwest und eine Nordsüd gelegte. Die Röhren waren 153 m lang, hatten einen Durchmesser von 15 cm und waren rund 2 m tief im Erdboden verlegt. An jedem Ende sind Interferenzeinrichtungen angebracht (Abb. 15). Die Interferenzen werden nach dem Prinzip des MICHELSONSchen Interferometers erzeugt zwischen zwei festen um  $90^\circ$  gegeneinander verstellten Spiegeln  $S_1$  und  $S_2$ , die vermittels einer halbdurchlässigen Glasplatte  $G$  beide von einer mono-

chromatischen Lichtquelle (Quecksilberlampe,  $\lambda = 4358 \text{ \AA}$ ) gleichzeitig beleuchtet werden und das reflektierte Licht vermittels der gleichen Platte  $g$  in eine Aufnahmekamera spiegeln. Der Strahlengang ist aus Abb. 15 ersichtlich. Eine durchsichtige Kompensationsplatte  $K$  dient gleichzeitig als Abschluß des Gefäßes nach außen. Das Wasser wird so eingefüllt, daß es etwas über dem Spiegel  $S_1$  steht. Ändert sich die Wasserhöhe, so ändert sich infolge des von Luft verschiedenen Brechungsindex des Wassers die optische Weglänge in diesem Arm des Interferometers und es erfolgt eine Verschiebung der in der Kamera scharf abgebildeten und durch einen Spalt abgeblendeten Interferenzstreifen. Es gilt die Beziehung  $N \cdot \lambda = 2(n - 1) \cdot \delta h$ , worin  $\lambda$  die Lichtwellenlänge,  $n$  den Brechungsindex des Wassers,  $\delta h$  die Änderung der Höhe der Wasserschicht bedeutet und  $N$  die Verschiebung des Interferenzbildes, in Anzahl von Streifenbreiten gemessen, bedeuten. Es entspricht also eine Verschiebung um eine Interferenzstreifenbreite einer Änderung der Wasserhöhe gegenüber der Erdoberfläche um  $6,38 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$ . An jedem Ende der beiden Röhren waren solche

Interferenzanordnungen angebracht, so daß im ganzen je zwei Registrierungen für jedes Azimut zur Verfügung standen. Abb. 16 zeigt gleichzeitige Aufnahmen der Registrierungen an den vier Enden. Die einzelnen Aufnahmen wurden in zweistündigen Intervallen ausgewertet und die Ergebnisse der harmonischen Analyse unterworfen. Es wurden die Tiden  $M_2$ ,  $O$  und  $S_2$  bestimmt. In Tabelle 4 sind nach MICHELSON und GALE die erhaltenen Werte angegeben, und zwar gleich die  $\gamma$ -Werte, also das Verhältnis der beobachteten zu der für eine starre Erde berechneten Neigungsdifferenzen, sowie die Phasenverschiebungen  $\varkappa$ .



Der Mittelwert für  $\gamma$  von  $M_2$  ist wesentlich niedriger als er dem für eine ideal elastische Erde zu erwartenden Wert (S. 77) entspricht, er

Abb. 16. Ausschnitt aus gleichzeitigen Registrierstreifen des Neigungsmessers von MICHELSON und GALE. (Weiße Striche = Stundenmarken.)

Tabelle 4. Ergebnisse der Neigungsmessungen von MICHELSON und GALE.

Tide Monat	$M_2$				$O$			
	$\gamma_N$	$\varkappa_N$	$\gamma_W$	$\varkappa_W$	$\gamma_N$	$\varkappa_N$	$\gamma_W$	$\varkappa_W$
1	0,683	1° 26'	0,699	5° 28'	1,222	— 7° 29'	0,753	— 2° 47'
2	0,615	3° 49'	0,686	6° 35'	0,973	1° 40'	0,723	— 2° 31'
3	0,750	0° 19'	0,688	5° 41'	1,662	118° 18'	0,695	— 0° 01'
4	0,701	2° 07'	0,690	4° 44'	2,039	86° 55'	0,685	23° 09'
5	0,675	— 0° 17'	0,681	6° 43'	0,336	— 14° 36'	0,665	1° 48'
6	0,687	0° 38'	0,700	7° 10'	0,522	21° 52'	0,639	3° 05'
7	0,699	2° 44'	0,690	7° 20'	0,475	— 3° 58'	0,704	— 3° 29'
8	0,668	0° 49'	0,709	5° 44'	0,404	— 0° 03'	0,711	0° 30'
9	0,669	— 0° 40'	0,692	5° 54'	0,451	17° 34'	0,738	3° 21'
10	0,656	1° 55'	0,675	8° 20'	0,796	— 38° 37'	0,678	— 1° 53'
11	0,670	— 0° 02'	0,690	4° 13'	0,426	— 29° 23'	0,688	— 2° 19'
12	0,671	1° 32'	0,685	5° 00'	0,541	+ 25° 38'	0,694	— 2° 39'
13	0,680	2° 03'	0,704	5° 36'	0,523	— 10° 57'	0,706	— 5° 18'
Mittel	0,678	1° 15'	0,691	6° 04'	0,777	11° 57'	0,699	0° 29'

ist aber von derselben Größe, wie die von SCHWEYDAR beobachteten Werte, was beachtenswert ist, da die Versuche in Amerika durchgeführt sind, also andersgeartete Beeinflussungen durch die Meereszeiten vorliegen als in Europa. Die Fehler im  $O$ -Glied sind recht bedeutend, was zum Teil wohl auch in der Art der Auswertung begründet ist, zum Teil aber auch in den starken Wirkungen der meteorologischen Bedingungen ( $S_1$ -Glied) wegen der nur geringen Tiefe von 2 m seinen Grund haben dürfte. Es ist wohl nicht ohne weiteres gestattet, wie es die Verfasser tun, die aus den verschiedenen Tiden erhaltenen  $\gamma$ -Werte zu mitteln, da schon deren Größe anzeigt, daß sie stark von Meereszeiten beeinflusst sein müssen und da die Meereszeiten in den einzelnen Tiden ganz verschieden zur Wirkung gelangen. Weitere Schlüsse lassen sich ohne eine eingehendere Diskussion des Beobachtungsmaterials, die leider nicht vorliegt, nicht ziehen. Doch zeigen die erhaltenen Ergebnisse die Geeignetheit einer derartigen Methode und sie sind als unabhängiger Beitrag zu den Horizontalpendelmessungen von Wert, wenn sie auch, vor allem wohl wegen der ungünstigen Lage des Beobachtungsortes an der Erdoberfläche, vorerst deren Genauigkeit bei weitem nicht erreichen.

**Weitere Flüssigkeitsneigungsmesser.** Es liegen noch weitere Apparate vor, die auf dem gleichen Prinzip beruhen und die im Hinblick auf derartige Messungen entworfen sind. EGEDAL (13, 14) hat ein „Niveauvariometer“ konstruiert, das auf dem MICHELSONSchen Prinzip beruht, bei dem aber die Schwankungen der Oberfläche durch einen Schwimmer in Drehungen eines Spiegels verwandelt werden. Der Verfasser erreicht damit bei 3 m Registrierabstand etwa tausend-

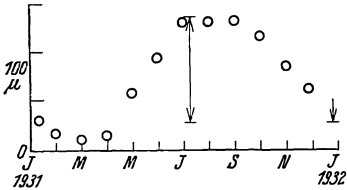


Abb. 17. Jährliche Neigungsänderungen an der Erdoberfläche nach EGEDAL.

fache Vergrößerung. Über die Gezeitenwirkungen liegen noch keine Versuchsreihen vor. Es wurde jedoch die jährliche Änderung des Höhenunterschiedes zweier 5 m voneinander entfernter unmittelbar auf dem Zementboden aufgestellter Pfeiler mit diesem Apparat gemessen. In Abb. 17 sind die Ergebnisse durch Kreise bezeichnet. Der angegebene Pfeil verbindet die Höhe zweier Messungen, die unabhängig davon mit einem hydrostatischen Nivellierapparat im Juni und Januar vorgenommen wurden. Die jährliche Schwankung des Erdbodens beträgt danach etwa 4". Ähnliche Werte hat TAKAHASI erhalten (15), während die Werte von SCHWEYDAR (S. 51) in 189 m Tiefe nur etwa ein Siebentel dieses Betrages erreichen.

Eine andere Methode des Flüssigkeitsneigungsmessers hat HAALCK (16) ausgearbeitet. Das Prinzip des Instrumentes ist folgendes: Zwei horizontale, etwa kreisrunde Gefäße  $A_1$  und  $A_2$  stehen durch ein Rohr  $a$  miteinander in Verbindung (Abb. 18). Der Abstand der

Mitten ist  $r$ . Sie sind etwa bis zur Hälfte mit Quecksilber (Dichte =  $\sigma_0$ ) gefüllt. Es sollen bezeichnen:  $F$  die Größe der Oberflächen,  $\sigma$  die Dichte einer spezifisch leichteren Flüssigkeit, welche bis in eine am oberen Ende offene Kapillare vom Querschnitt  $q$  hineinreicht. Der Erhebungswinkel der Kapillaren gegen die Horizontale ist  $\alpha$ . Die Kapillaren schließen mit der Achse  $r$  in der Horizontalen die Winkel  $\beta$  ein. Der Abstand der Flüssigkeitsmenisken von den Punkten  $O$  sei  $x$ . Ist ferner  $b$  der Luftdruck auf den betreffenden Flüssigkeitsoberflächen und  $\varphi$  die Neigung des Apparates in der die Achsenrichtung enthaltenden Ebene (+, wenn  $A_1$  gehoben wird),  $\psi$  die Neigung senkrecht dazu (+, wenn die rückwärtige Seite in Abb. 18

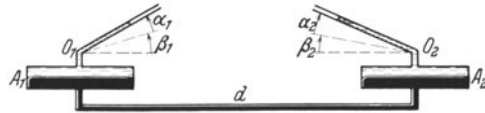


Abb. 18. Prinzip des Quecksilberneigungsmessers von HAALCK. (Oberer Teil perspektivisch.)

gehoben wird), so erhält man für den Druck  $dp$ , welcher die Flüssigkeit gegen die ihrer Bewegung entgegenwirkenden Reibungskräfte in die neue Gleichgewichtslage ( $dp=0$ ) zu bringen sucht, als Grundgleichung des Instruments unter Vernachlässigung eines Gliedes, das den Temperatureinfluß darstellt:

$$dp = db_1 - db_2 + \varphi (r\sigma_0 - \sigma_1 x_2 \cos \alpha_1 \cos \beta_1 - \sigma_2 x_2 \cos \alpha_2 \cos \beta_2) + \psi (\sigma_1 x_1 \cos \alpha_1 \sin \beta_1 - \sigma_2 x_2 \cos \alpha_2 \sin \beta_2) + \Delta x_1 \left\{ \frac{q}{F_1} (\sigma_0 - \sigma_1) + \sigma_1 \sin \alpha_1 \right\} - \Delta x_2 \left\{ \frac{q}{F_2} (\sigma_0 - \sigma_2) + \sigma_2 \sin \alpha_2 \right\}.$$

Man kann auf dieser theoretischen Grundlage verschiedene Typen des Instruments konstruieren. Macht man das Instrument vollkommen symmetrisch ( $I=2$ ) und ordnet die Meßkapillaren in der Achsenlinie an ( $\beta_1 = \beta_2 = 0$ ), so vereinfacht sich die Formel, so daß man für die meßbare Verschiebung  $\Delta x$  in Abhängigkeit von der Neigungsänderung  $\delta \varphi$  den Ausdruck erhält:

$$\delta \varphi = \Delta x \cdot 2 \frac{\frac{q}{F} \cdot (\sigma_0 - \sigma_1) + \sigma_1}{r \cdot \sigma_0 - \sigma_1 (x_1 + x_2)}.$$

Versuche mit mehreren praktischen Ausführungsformen zeigten, daß ein obiger Formel entsprechender Apparat bei 33 cm Länge eine Meßgenauigkeit von  $\pm 0,27$  hat. Eine Diskussion der möglichen Fehlerquellen zeigt, daß man mit einem etwa 20 m langen Instrument dieser Art eine Empfindlichkeit von  $0,0001$  erreichen dürfte, wie sie zur Messung der Flutbewegungen der festen Erde notwendig ist. Versuche in dieser Richtung liegen aber noch nicht vor.

### C. Pegelmessungen der statischen Meereszeiten.

Diese können nach S. 43 ebenfalls den Wert von  $\gamma$  liefern. Die Bestimmungen von KELVIN aus der an Küsten beobachteten 14 tägigen

Mondflut  $M_f$  ergibt einen Wert von  $\gamma = 0,675$ . SCHWEYDAR (5 u. 17) findet aus einem sehr großen Material aus der 14 tägigen Flut  $\gamma = 0,661$ , aus der monatlichen  $\gamma = 0,642$ .

#### IV. Verfahren und Ergebnisse der Bestimmung der Schwankungen des Betrages der Schwerkraft.

Die Messungen können statisch oder dynamisch erfolgen. Bei den statischen Verfahren mißt man die Gewichtsänderung der Massen mittels der elastischen Veränderungen, welche dadurch in geeigneten Vorrichtungen hervorgerufen werden. Man benutzt bei den statischen Messungen bisher ausschließlich die wechselnde Längenänderung von belasteten Spiralen. Die einzelnen Verfahren unterscheiden sich dadurch, wie die sehr kleinen Längenänderungen der Spirale vergrößert werden, da erstere nur  $10^{-7}$  der Gesamtlänge betragen, für genaue Messungen also möglichst bis auf  $10^{-9}$  genau festgestellt werden müssen.

Die dynamischen Verfahren beruhen auf Messung der Schwingungsdauern von Pendeln. Da auch hier eine Genauigkeit von mindestens  $10^{-8}$  verlangt werden muß, was einer Ganggenauigkeit von etwa 0,0001 sec entspricht, genügen nur die allerbesten Uhren annähernd dieser Forderung. Um aber Gezeitschwankungen feststellen zu können, ist es notwendig, eine von der Schwerkraft unabhängige Uhr von der gleichen Genauigkeit zu besitzen. Die astronomischen Bestimmungen reichen wegen ihrer Ungenauigkeit hierzu nicht aus. Als einzige bis jetzt bestehende Möglichkeit ist die Kristalluhr gegeben, welche die Schwingungen eines elektrisch erregten Piezoquarzes zur Steuerung einer Chronometereinrichtung benutzt (18, 19).

Die statischen Verfahren sind den Pendelmessungen bedeutend überlegen, soweit es sich um die Bestimmung kurzperiodischer Schwankungen (halbtäglicher und täglicher) handelt, während für längere Perioden oder für unperiodische Änderungen wegen der unvermeidlichen elastischen Nachwirkungen die Messungen unsicher werden. Durch gleichzeitige Beobachtung mehrerer gleichlaufender Apparate, wie man es auch bei den Pendeluhren gemacht hat, könnte man aber auch mit statischen Verfahren genügende Genauigkeit erreichen.

##### A. Bestimmung der zeitlichen Schwankungen der Schwerkraft mit Pendeln.

**Änderungen über größere Zeiträume.** Auf mehreren indischen Stationen wurde die Schwerebeschleunigung mit etwa 40 Jahren Zeitabstand gemessen. Die in Tabelle 5 angegebenen Werte zeigen, daß offenbar eine merkliche Änderung im Laufe dieser Zeit eingetreten

ist, die, falls sie nicht durch Beobachtungsfehler vorgetäuscht ist, in Dichteänderungen des Untergrundes (Magmaverschiebungen), vielleicht aber auch in Höhenänderungen ihre Ursache haben könnte (20).

Tabelle 5. Säkulare Schwereänderungen in Indien.

Ort	$g$ (1865/73) CGS	$g$ (1903/04) CGS	$\Delta g$ CGS	$\Delta g/g$
Dehra Dun .	978,962	979,065	+0,103	$10,5 \cdot 10^{-5}$
Madras . . .	978,237	978,281	+0,044	$4,5 \cdot 10^{-5}$
Bombay . .	978,605	978,632	+0,027	$2,8 \cdot 10^{-5}$
Mupoonar . .	978,751	978,795	+0,044	$4,5 \cdot 10^{-5}$

Diese Änderungen würden also einen Betrag von  $1 \div 2 \cdot 10^{-6} g$  im Jahr bzw.  $2 \div 4 \cdot 10^{-8} g$  in der Woche erreichen. Die Zuverlässigkeit der Messungen ist allerdings vielleicht nicht so groß, so daß man, da ähnliche Beobachtungen von anderen Punkten der Erde noch nicht vorliegen, bis jetzt nichts Genaueres über derartige längerdauernde Änderungen der Schwerkraft an einem Ort aussagen kann. Die Gravimetermessungen und die dauernden Pendelmessungen zeigen noch um ein Vielfaches stärkere Gänge, die aber zweifellos elastischen Nachwirkungen zuzuschreiben sind (vgl. S. 60).

Längerdauernde periodische Schwankungen des Wertes der Schwerebeschleunigung können ferner in Breitenschwankungen (Änderungen der Polhöhe) begründet sein [vgl. S. 37 (2)].

Durch die zahlreichen Messungen mit dem Pendel von HOLWECK-LEJAY (S. 63) dürfte bald ein genügendes Material vorliegen, um diese Frage auf breiterer Grundlage zu diskutieren, da die Genauigkeit dieser Bestimmungen  $10^{-6} g$  beträgt und sich die Bestimmungen in sehr kurzer Zeit durchführen lassen. Es müßten sich bei der relativen Ausmessung größerer Gebiete (z. B. Frankreich-Schweden) Änderungen gegen die früheren Relativwerte feststellen lassen.

**Gezeitenwirkungen.** Die Genauigkeit der neuesten Uhrkonstruktionen (18, 21, 22, 23) ist bereits soweit fortgeschritten, daß periodische Änderungen von der Größenordnung der Gezeitenschwankungen durch harmonische Analyse eines dauernden Vergleiches des Pendelganges mit einer von der Schwerkraft unabhängigen Uhr, sich feststellen lassen müßten. Als schwerkraftunabhängige Vergleichsuhr kommt, wie schon erwähnt, nur die Kristalluhr in Betracht. Von den vorliegenden Uhrkonstruktionen haben bis jetzt nur die Beobachtungen von LOOMIS (18) eine Bearbeitung durch BROWN und BROUWER (24) erfahren. Als Pendeluhren dienten drei SHORTT-Uhren, die gleichzeitig beobachtet wurden, und als Vergleichsuhr ein Schwingkristall. Abb. 19 zeigt die Stundenmittel der Differenzen zwischen den Pendeluhren  $C_1$ ,  $C_2$  und  $C_3$  gegen den Kristall  $Q$ . Die Vergleiche

wurden für alle Uhren je alle 30 sec registriert. Für die ersten 55 Tage wurden die Stundenmittelwerte gebildet, die in Abb. 19 angegeben sind. Die Reihe dieser Werte ist im folgenden mit  $M$  bezeichnet. Für die ersten 147 Tage wurde ferner zur Auswertung eine einfache graphische Methode gewählt, die direkt die stündlichen Mittelwerte

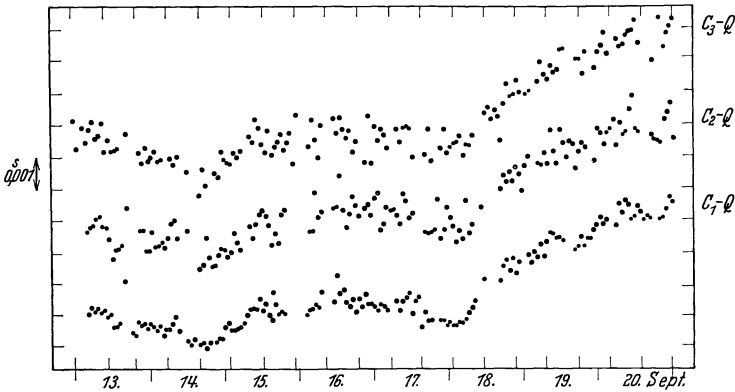


Abb. 19. Stundenmittel der Differenzen Pendel gegen Kristalluhr für 3 Shortt-Uhren.  
(Nach BROWN und BROUWER.)

ermitteln ließ und ebenfalls, wie die direkte Mittelwertbildung der einzelnen Registrierwerte auf mindestens 0,001 sec genau arbeitete. Die so gewonnenen Mittelwerte sind im folgenden mit  $H$  bezeichnet.

Die Analyse ergibt eine tägliche Schwankung des Uhrganges mit Sonnenzeit, die in Abb. 20 für die 55tägigen Reihen  $M$  und  $H$ ,

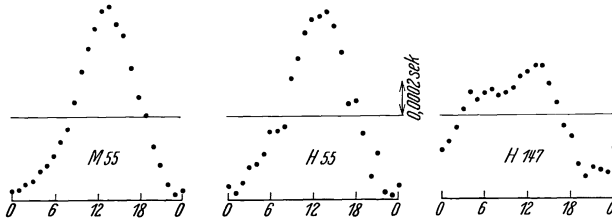


Abb. 20. Sonnentägliche Schwankungen des Uhrganges zwischen Pendel- und Kristalluhr.  
(Nach BROWN und BROUWER.)

sowie für die 147tägige Reihe  $H$  der Uhr  $C_1$  gegen die Kristalluhr wiedergegeben ist. Die anderen Uhren liefern im wesentlichen das gleiche. Der glatte Verlauf der Kurve  $M$  beruht auf der größeren Genauigkeit der Mittelwerte in dieser Reihe. Die Amplitude der Schwankung entspricht  $2 \div 3 \cdot 10^{-4}$  sec im Tag. Die Amplitude der aus einem größeren Zeitraum gebildeten Kurve ist kleiner und zeigt merkbare Andeutungen einer 12stündigen Periode. Die Verfasser führen diese tägliche Periode auf Temperatureinflüsse zurück, die auf den Registriermechanismus einschließlich der etwa 70 km langen



Telegraphenleitung zwischen der Kristalluhr und der Pendelregistrierung wirken. Dafür dürfte auch das Absinken der Amplitude bei der 147-tägigen Registrierung sprechen, da diese (7. September bis 31. Januar 1931) gerade in die relativ wenig tägliche Temperaturschwankungen zeigenden Wintermonate fiel. Infolge dieser starken Temperatureinflüsse sind auch die durch die Flutkräfte der Sonne zu erwartenden Schwereschwankungen aus den Kurven bis jetzt nicht ermittelbar. Hingegen scheint es möglich zu sein, den Einfluß der Gezeitenkräfte des Mondes herauszuschälen, und zwar die Tide  $M_2$ .

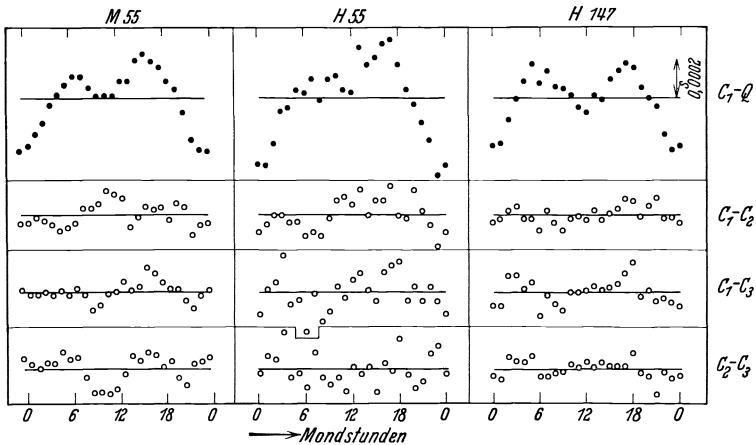


Abb. 21. Mondzeitliche Schwankungen des Uhrenganges zwischen Pendel- und Kristalluhr. Darunter: Differenzen der Pendeluhren gegeneinander. (Nach BROWN und BROUWER.)

Da die (halbe) Amplitude durch  $M_2$  der für starre Erde berechneten Schwereschwankung  $\frac{dg}{g} = 4,3 \cdot 10^{-8}$  für den Beobachtungsort ist, so ist eine entsprechende Zeitschwankung von  $\pm 0,000153$  sec mit einer Periode von  $12^h 25^m$  zu erwarten. In Abb. 21 sind die Ergebnisse der harmonischen Analyse angegeben, und zwar oben die Differenzen der Uhr  $C_1$  gegen die Kristalluhr, unten die Differenzen der Pendeluhren gegeneinander. Man erkennt deutlich, namentlich in der auf 147-tägiger Beobachtung beruhenden Kurve die Doppelperiode des  $M_2$ -Gliedes. Die noch auftretende doppelt so lange Periode beruht, wie ihr Kleinerwerden bei längerer Beobachtungsdauer zeigt, auf Resten der benachbarten Glieder. In Tabelle 6 sind die erhaltenen Ergebnisse für die Tide  $M_2$  angeführt. Die wahrscheinlichen Fehler der Koeffizienten aus der  $H$ -Reihe werden von den Verfassern zu  $1 \div 2 \cdot 10^{-5}$  sec angegeben, so daß die Übereinstimmung untereinander befriedigend ist.

Der für starre Erde berechnete Wert der Amplitude liegt höher, nämlich  $0,000153$  sec. Da die erhaltenen Werte wegen der Kürze der Beobachtungszeit noch die Einflüsse der benachbarten Glieder

Tabelle 6. Werte des  $M_2$ -Gliedes aus Pendelmessungen nach BROWN und BROUWER.

Serie	Vergleich	Beobachtungsdauer	Ergebnis
$M$	$C_1-Q$	55 <sup>d</sup>	$+0^{\circ}000128 \sin 2(i t - 0^h 00^m)$
$M$	$C_2-Q$	55 <sup>d</sup>	$+0^{\circ}000147 \sin 2(i t - 0^h 13^m)$
$M$	$C_3-Q$	55 <sup>d</sup>	$+0^{\circ}000106 \sin 2(i t - 0^h 36^m)$
$H$	$C_1-Q$	147 <sup>d</sup>	$+0^{\circ}000150 \sin 2(i t - 0^h 24^m)$
$H$	$C_2-Q$	147 <sup>d</sup>	$+0^{\circ}000135 \sin 2(i t - 0^h 25^m)$
$H$	$C_3-Q$	147 <sup>d</sup>	$+0^{\circ}000127 \sin 2(i t - 1^h 00^m)$

Theoretisch für starre Erde  $0^{\circ}000153 \sin 2 i t$ .

enthalten und wegen deren noch unbekannter Größe nicht korrigiert werden können, so ist die Genauigkeit noch nicht allzu groß. Zweifellos zeigen aber die gemessenen Werte eine *kleinere* Schwereschwankung, sowie eine Verspätung um etwa  $1/2-3/4$  Stunden gegenüber den für starre Erde berechneten Werten. Sie stehen so in guter Übereinstimmung mit den Messungen der statischen Methoden (S. 71) und zeigen, daß bei Bearbeitung eines längeren Zeitraumes und bei einiger sicher noch möglichen Verbesserung der Registrierung mit den Pendeln von den statischen Messungen unabhängige, wenn auch wohl nie so genaue Werte erreichbar sein werden. Jedenfalls ist mit besonderem Interesse den in nächster Zeit wohl von verschiedenen Beobachtern angestellten Messungen, insbesondere auch denen mit dem SCHULERschen Pendel (21) und der SCHEIBE-ADELSBERGERSCHEN Kristalluhr (19) entgegenzusehen.

*Ergänzung der Zeitbestimmung mittels Pendelmessungen durch statische Methoden.* — Da die Genauigkeit der statischen Methoden der Bestimmung der Schwereschwankungen wesentlich größer ist, können die statischen Bestimmungen zur Kontrolle und Reduktion des Uhrganges, soweit seine Ungleichmäßigkeit durch Schwerkraftschwankungen bedingt wird, verwendet werden. Andererseits hat man durch Vergleich mit freien Pendeln (25) über kurze Zeiten mit folgender gelegentlicher astronomischer Kontrolle ein Mittel in der Hand, die von der Schwerkraft unabhängigen Störungen des Uhrganges zu verfolgen, da die freien Pendel in gleicher Weise durch die Schwerkraft beeinflußt werden, wie die Pendeluhren. Durch Kombination dieser beiden Methoden kann man also dazu kommen, auch etwaige Unregelmäßigkeiten im Gange der Quarzuhr feststellen zu können.

**Pendel mit verlängerter Schwingungsdauer.** Man kann die Schwerebestimmungen sehr vereinfachen, wenn man die Schwingungszeit sehr stark vergrößert, so daß große Empfindlichkeit gegen Schwereänderungen vorhanden ist. Dies läßt sich erreichen, indem man die Wirkung der Schwerkraft durch eine elastische Gegenwirkung beinahe kompensiert, so daß das schwingende System unter Einwirkung der Differenz der beiden Momente schwingt. Änderungen

in einem der Glieder ruft dann Änderungen der Differenzkraft hervor, da die Änderung des Gliedes in ihrem vollen Betrag in die Differenz eingeht. Macht man die Differenz sehr klein, so bewirken also schon geringe Änderungen des einen der beiden Momente sehr beträchtliche Änderungen der Schwingungsdauer. Dieses Prinzip haben wohl zuerst GAUSS und WEBER für ihre magnetischen Messungen angewendet, indem sie die Direktionskraft des magnetischen Feldes durch die Verdrehung der bifilaren Aufhängung des Magneten zum Teil aufhoben.

Ein Gravimeter nach diesem Prinzip ist von BERROTH (26) vorgeschlagen worden, der als elastische Gegenkraft die Torsion der dünnen Fäden der Bifilaraufhängung benutzt, wobei die Änderung des Bifilarmomentes durch die Schwereänderung die zu messende Schwingungsdauer beeinflusst. Derselbe Grundgedanke liegt auch dem Pendel von HOLWECK und LEJAY (27, 28, 29) zugrunde, das praktisch ausgeführt wurde und schon sehr gute Resultate bei Schweremessungen an verschiedenen Orten gegeben hat. Es besteht im Prinzip aus einem Quarzstab von 5 mm Durchmesser und etwas über 10 cm Länge, der unten durch eine Blattfeder aus Invar getragen wird und so um sein unteres Ende schwingen kann. Zur Messung der zeitlichen Schwankungen der Schwere ist es noch nicht verwendet worden.

Ein Instrument zur relativen Messung sehr kleiner Schwereunterschiede ist ferner von KENNETH HARTLEY angegeben worden (43), mit dem eine Genauigkeit von  $2 \div 3 \cdot 10^{-7} g$  erreicht wird.

## B. Statische Methoden. Gravimeter.

**Prinzip.** Die statischen Methoden beruhen darauf, der Schwerkraftwirkung durch eine Gegenkraft das Gleichgewicht zu halten. Praktische Bedeutung hat nur das Verfahren gewonnen, die Verlängerung einer Spirale infolge der Gewichtsänderung einer von ihr getragenen Masse zu bestimmen.

Man kann versuchen, diese Verlängerung direkt zu messen, sei es durch Beobachtung mit einem Mikroskop oder dadurch, daß man an die Spirale eine Linse hängt, die einen Faden, der nahe ihrem Brennpunkt aufgestellt ist, abbildet, so daß die Bewegung der Linse in einer durch die Gegenstands- und Bildentfernung gegebenen Weise vergrößert wird. In dieser Weise ist COURVOISIER vorgegangen (3). Man kann auch die geringe Drehung benutzen, die ein mit dem in der Achse der Spirale laufendes Ende derselben verbundener Spiegel erfährt (Torsionsgravimeter). Diese Art der Anordnung ist ebenfalls von COURVOISIER (3) und auch von MIELBERG (30) verwendet worden. Beide Verfahren gestatten höchstens Schwereschwankungen von etwa  $10^{-7} g$  mit einiger Genauigkeit zu beobachten. Will man die Gezeitenschwankungen der Schwerkraft untersuchen, also eine Genauigkeit von etwa  $10^{-9} g$  erreichen, so muß man empfindlichere

Methoden anwenden. Bis jetzt sind zwei derartige Methoden ausgearbeitet und praktisch angewendet worden. Die erste Methode, von TOMASCHEK und SCHAFFERNICHT benutzt (31, 32), besteht darin, die Verlängerung auf interferometrischem Wege zu messen (*Interferenzgravimeter*). Man ist auf diese Weise — ohne die Grenzen der Methode zu erschöpfen — bis zu  $10^{-8}$  g Genauigkeit gekommen. Die zweite Methode beruht auf dem schon S. 62 erwähnten GAUSSschen Prinzip. Es wird die Differenzkraft, die sich durch das Entgegenwirken eines Bifilarmomentes und des Drehmomentes einer verdrehten Spirale ergibt, benutzt (*Tri- bzw. Bifilargravimeter*). Der Grundgedanke ist zuerst von PERROT 1862 beschrieben und auch praktisch ausgeführt worden. In der Folge ist der Apparat von v. SCHMIDT und zum erstenmal zu brauchbaren Beobachtungen über die Schwereschwankungen von SCHWEYDAR benutzt worden (33). In letzter Zeit wurden mit einer wesentlich verbesserten Ausführungsform von TOMASCHEK und SCHAFFERNICHT ausführliche Beobachtungen angestellt (34, 35, 36).

**Einfache Spirale. a) Federwaage.** Es werden die Verlängerungen mit Mikroskop oder in der oben angegebenen Weise durch Linsen vergrößert beobachtet. Nach dieser Methode hat COURVOISIER gemessen. An dem Ende einer etwa 1 m langen Stahlspirale befand sich eine Linse von 19 mm Brennweite, deren Auf- und Abwärtsbewegung das Bild eines sehr nahe ihrem Brennpunkt angebrachten festen Fadenkreuzes verschob. Dieses wurde durch ein Fernrohr beobachtet. Eine Schwereänderung von  $3,3 \cdot 10^{-6}$  g entsprechen 0,002 mm Längenänderung, entsprechend 2,2'' Versetzung des Bildes im Fernrohr. Es werden Verschiebungen des Bildes beobachtet, die COURVOISIER als mit Sternzeit verlaufende Schwereänderungen von der Größe  $10^{-6}$  g deutet (s. S. 73).

**b) Torsionsgravimeter.** MIELBERG (30) benutzt die Drehung eines am Ende der Spirale angebrachten Spiegels bei Gewichtsänderungen zum Nachweis der Schwereschwankungen. Die Empfindlichkeit der Anordnung ist  $dg = 2 \cdot 10^{-7}$  g für 0,1 mm der Skale, die durch Fernrohr beobachtet wird. Schutz gegen Luftdruck und wechselnde Feuchtigkeit ist nicht vorhanden. Das Gravimeter ist in einem Betongehäuse, das in einem Keller 3 m unter der Erde (mit einer Außenwand) aufgestellt ist, untergebracht. Die Temperaturkorrektur ist sehr erheblich.  $0,001^{\circ}$  rufen eine Ausschlagsänderung von 0,1 mm hervor. Längere mehrwöchentliche Beobachtungsreihen (1924—1931) mit meist täglicher ein- oder mehrmaliger Ablesung ergeben tägliche Schwankungen von etwa  $1,7 \cdot 10^{-6}$  g doppelter Amplitude. Da noch erhebliche Fehlerquellen vorliegen und auch die Temperaturreduktion unbefriedigend ist, ist diese Amplitude, wie auch die weiter unten angegebenen Beobachtungen in größerer Tiefe zeigen, wohl größtenteils Temperatur- und Luftdruckschwankungen, deren Einfluß in

der gleichen Größenordnung liegt und nicht eliminiert ist, sowie Feuchtigkeitsschwankungen zuzuschreiben.

Die gleiche Anordnung benutzt auch COURVOISIER (3). Einer Gewichtsänderung von  $3 \cdot 10^{-6} g$  entsprach ein Ausschlag von 0,20 mm Skalenablesung. Die ohne Berücksichtigung des Luftdruckes, der Temperatur und Feuchtigkeit reduzierten Beobachtungen von vier Beobachtungsreihen von je 16, 19, 20 und 37 Tagen mit täglich etwa 5 maliger visueller Ablesung ergaben Schwankungen, die von COURVOISIER als Schwereschwankung im Betrag von  $\pm 3 \cdot 10^{-6} g$  gedeutet werden. Weiteres siehe S. 72.

**c) Interferenzgravimeter.** Bei diesem von TOMASCHEK und SCHAFFERNICHT (31, 32) angegebenen Apparat werden die Längenänderungen der Spirale interferometrisch gemessen. Zu diesem Zweck trägt die Spirale an ihrem unteren Ende einen Spiegel mit horizontaler Spiegelebene. In geringem Abstand darunter befindet sich (Abb. 22) — fest mit dem Gehäuse verbunden — die

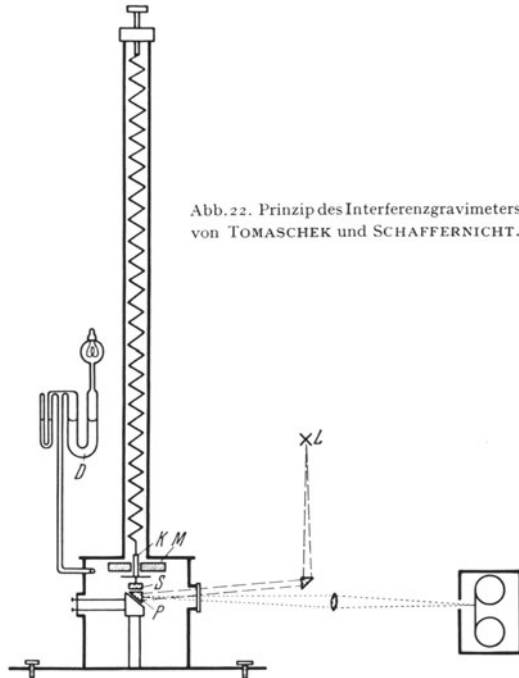


Abb. 22. Prinzip des Interferenzgravimeters von TOMASCHEK und SCHAFFERNICHT.

halbdurchlässig verspiegelte Kathetenfläche eines totalreflektierenden Prismas. Diese Fläche liegt parallel zur Spiegelebene. Das von einer Lichtquelle  $L$  kommende monochromatische Licht wird zum Teil an der Kathetenfläche des Prismas, das durch diese Fläche hindurchgegangene Licht zum Teil an dem Spiegel der Spirale reflektiert. Beide Strahlen haben also einen Gangunterschied, der bei Anwendung monochromatischen Lichtes zur Ausbildung von Interferenzen führt. Eine Änderung der Dicke der Luftplatte um eine Lichtwellenlänge ( $4356 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ ) verursacht eine Verschiebung um 2 Interferenzstreifenbreiten. Da letztere etwa 5 mm betragen kann, ohne durch Unschärfe die Meßgenauigkeit von 0,1 mm zu beeinträchtigen, so kann eine Spiralenverlängerung von  $5 \cdot 10^{-6}$  als Verschiebung von etwa 1 mm auf den mit einem langsam laufenden photographischen Film registrierten Bildern der Interferenzstreifen gemessen werden. Eine Streifenverschiebung von 0,1 mm entsprechend  $5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$  bzw.

$5 \cdot 10^{-9}$  g (bei etwa 1 m Auszuglänge der Spirale) kann noch direkt gemessen werden. Die Anordnung ist luftdicht abgeschlossen. Störende Schwingungen der Spirale werden durch eine Wirbelstromdämpfung unterdrückt ( $K$  = Kupferklötzchen,  $M$  = starker permanenter Magnet). Abb. 23 zeigt den unteren Teil des Gravimeters. Es liegt eine mehrwöchentliche Registrierungsreihe mit diesem Instrument in 25 m Tiefe vor, die hauptsächlich zur Kontrolle des weiter unten angegebenen,

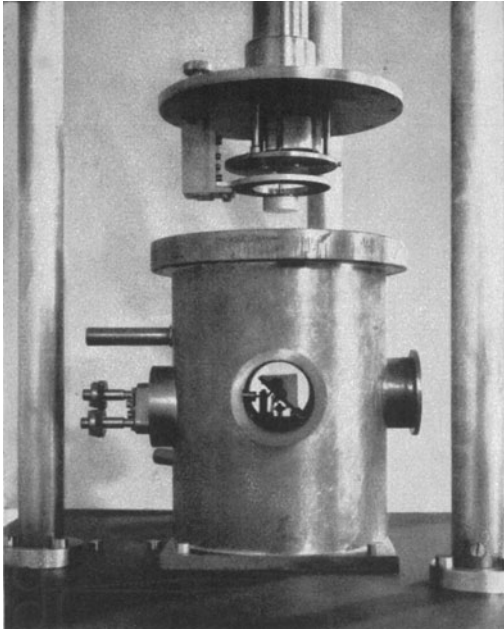


Abb. 23. Unterer Teil des Interferenzgravimeters (Deckel emporgehoben).

aber komplizierter wirkenden Bifilargravimeters ausgeführt wurde. Da die monochromatische Lichtquelle stärkere Ströme benötigt, ist die Anwendbarkeit des Interferenzgravimeters an das Vorhandensein einer entsprechenden Stromquelle gebunden. Die Registrierungen zeigen, daß innerhalb der Fehlergrenzen, welche, da die Genauigkeit des Instrumentes nicht ganz ausgenutzt wurde, etwa  $\pm 2 \cdot 10^{-8}$  g betragen, Übereinstimmung zwischen den Registrierungen des Interferenz- und des Bifilargravimeters besteht. Weiteres siehe S. 75.

**Bifilargravimeter.** Dieses stellt bis jetzt das genaueste Instrument zur Messung zeitlicher Schwankungen der Schwerkraft dar. In Abb. 24 ist die prinzipielle Anordnung dargestellt. An einem Torsionskopf ist eine Spirale um ihre Achse drehbar befestigt; sie trägt an ihrem unteren Ende eine Scheibe, an die noch eine Masse  $P$  angehängt ist. Ein Bruchteil  $p$  des von der Feder insgesamt getragenen Gewichtes  $II$  wird von zwei Bifilarfäden aufgenommen. Der Spiegel  $S$  ermöglicht die photographische Registrierung der Ausschläge. Der untere Teil der Masse  $P$  dient bei der Ausführungsform von TOMASCHEK und SCHAFFERNICHT zugleich als Begrenzung eines elektrischen Plattenkondensators. Durch Aufladen desselben wird auf die Spirale die genau berechenbare elektrische Anziehungskraft übertragen, so daß jederzeit eine Eichung des Apparates mit einer bekannten Zusatzkraft möglich ist. Der Apparat wirkt in folgender Weise: Die Spirale



Ausschlagwinkel in der Nähe des Arbeitspunktes möglichst gering ist, wonach die praktische Dimensionierung zu erfolgen hat.

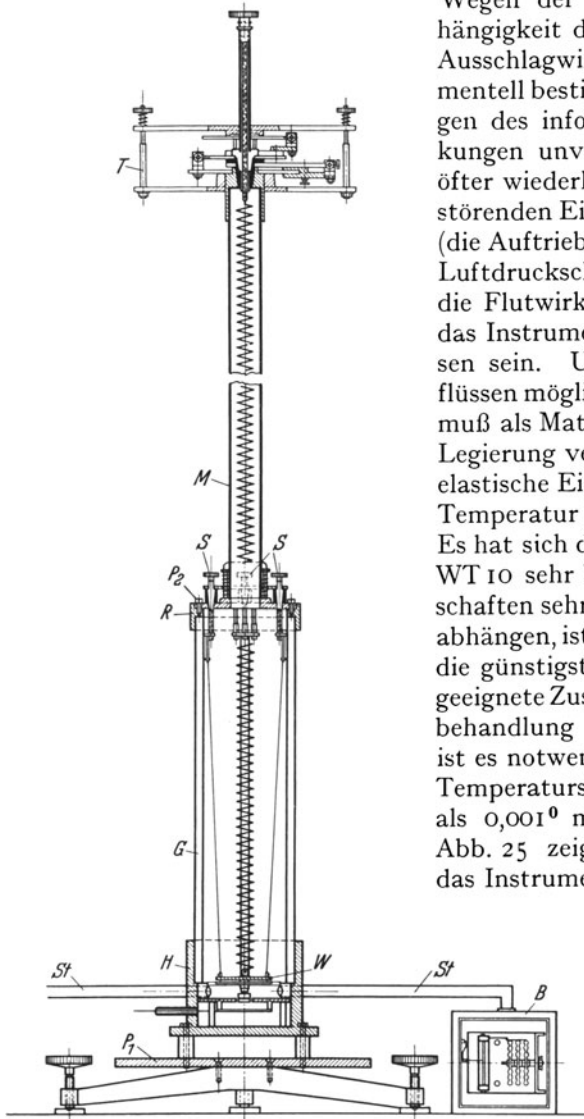


Abb. 25. Erste Ausführungsform des Bifilargravimeters von TOMASCHEK und SCHAFFERNICHT.

Wegen der sehr komplizierten Abhängigkeit der Empfindlichkeit vom Ausschlagwinkel wird diese experimentell bestimmt und sie muß — wegen des infolge elastischer Nachwirkungen unvermeidlichen Ganges — öfter wiederholt werden. Wegen des störenden Einflusses des Luftdruckes (die Auftriebsänderungen infolge der Luftdruckschwankungen übertreffen die Flutwirkungen bedeutend) muß das Instrument luftdicht abgeschlossen sein. Um von Temperatureinflüssen möglichst unabhängig zu sein, muß als Material für die Spirale eine Legierung verwendet werden, deren elastische Eigenschaften sich mit der Temperatur möglichst wenig ändern. Es hat sich die Kruppsche Legierung WT 10 sehr bewährt. Da die Eigenschaften sehr von der Vorbehandlung abhängen, ist es notwendig, empirisch die günstigsten Eigenschaften durch geeignete Zusammensetzung und Vorbehandlung zu erzielen. Trotzdem ist es notwendig, bei den Messungen Temperaturschwankungen von mehr als  $0,001^{\circ}$  möglichst zu vermeiden. Abb. 25 zeigt einen Schnitt durch das Instrument in der ersten Ausführung

von TOMASCHEK und SCHAFFERNICHT, Abb. 26 die Ausführung eines neueren Modells. BERROTH hat die Einflüsse unsymmetrischer Gewichtsverteilung und der Neigung theoretisch untersucht (26). Da letztere unter

Umständen bedeutenden Einfluß haben können, muß der Neigungseinfluß praktisch möglichst klein gemacht werden, was sich in befriedigender Weise erreichen läßt.



Es sei hier noch auf den statischen Schweremesser von H. HAALCK hingewiesen (37). Sein Prinzip beruht darauf, daß durch ein kommunizierendes Gefäß verbundene Flüssigkeitssäulen von verschiedener Höhe (infolge auf ihnen lastenden verschiedenen Druckes) bei Schwereänderungen ihre Höhendifferenz ändern. Das Instrument ist bereits für Feldmessungen ausgeführt worden. Zur Untersuchung der Schwereschwankungen müßte seine Empfindlichkeit noch ganz bedeutend erhöht werden.

#### Ergebnisse der Messungen.

Als erster hat SCHWEYDAR eine einjährige Beobachtungsreihe in einem Keller in Potsdam in 25 m Tiefe ausgeführt (33). Obwohl das Instrument eine Stahlspirale besaß und gegen Luftdruckschwankungen nicht geschützt war, ließ doch eine Analyse des Beobachtungsmaterials die  $M_2$ -Periode ableiten. Es ergab sich für die Amplitude des  $M_2$ -Gliedes aus 295 tägiger Beobachtung  $H = 3,22 \cdot 10^{-8} g$ , aus 156 tägiger  $2,51 \cdot 10^{-8} g$ ; der theoretische Wert ist  $2,76 \cdot 10^{-8} g$ . Als Phasenverschiebung ergaben sich die Werte  $\kappa = +2,8^\circ$  bzw.  $-14,7^\circ$ . Diese Messungen zeigen also durchaus die richtige Größenordnung; die erhaltenen Werte sind größer als sie die weiter unten angeführten genaueren Messungen lieferten.

Aus verschiedenen Gründen sowohl experimenteller Art (Entfernung vom Zeitpunkt der Empfindlichkeitsbestimmung) als auch nach der Wahrscheinlichkeit äußerer Störungen (jahreszeitliche Einflüsse) scheinen die aus der kürzeren Beobachtungsperiode abgeleiteten Zahlen richtiger zu sein.

Mit dem in oben angegebener Weise verbesserten Apparat haben TOMASCHEK und SCHAFFERNICHT in einem 25 m tiefen Keller Registrierungen angestellt. Sie konnten eine Empfindlichkeit der Registrierungen bis zu 2 mm Ausschlag für  $dg = 10^{-8} g$  erreichen. Infolgedessen und infolge der weitgehend ausgeschalteten äußeren Störungen sind die Gezeitenschwankungen in den Registrierungen direkt sichtbar. Abb. 27 zeigt eine derartige Registrierung, in der namentlich die

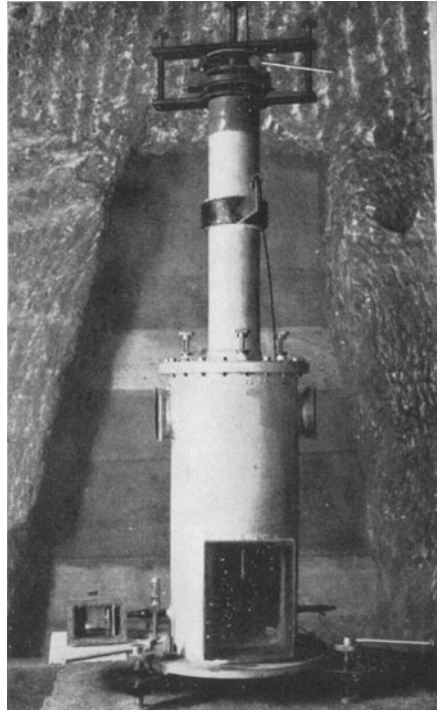


Abb. 26. Neuere Ausführungsform des Bifilargravimeters von TOMASCHEK und SCHAFFERNICHT.



eine Korrektur wegen der Angaben der Registrieruhr in MEZ. angebracht ist:

Tabelle 7. Konstanten der Flutglieder der Schwerkraftschwankung.

Tide	$R_{\text{beob}}$	$R_{\text{korr}}$	$\lambda/\lambda$	$H_{\text{beob}}$	$H_{\text{st}}$	$\delta$	$\xi_{\text{beob}}$	$\xi_{\text{korr}}$	$V_0 + u$	$\alpha$	$\Delta \tau$
$M_2$	1,83	1,82	1,038	1,88	3,03	0,62	128 <sup>0</sup> , 9	129 <sup>0</sup> , 0	260 <sup>0</sup>	+ 29 <sup>0</sup>	+ 1 <sup>h</sup>
$O$	2,06	2,09	0,846	1,77	3,10	0,57	222 <sup>0</sup> , 5	218 <sup>0</sup> , 0	163 <sup>0</sup>	+ 8 <sup>0</sup>	+ 36 <sup>min</sup>

Der Wert von  $M_2$  aus zweimonatiger Beobachtung ergab sich zu etwa 2% mit dem aus dreimonatiger Beobachtung übereinstimmend.

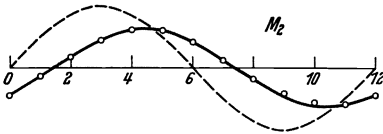


Abb. 29.

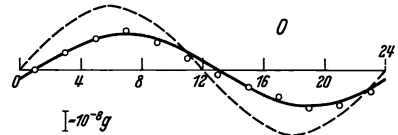


Abb. 30.

Abb. 29 und 30. Partialtiden  $M_2$  und  $O$  der Schwereschwankung in Marburg (Lahn). --- Werte für starre Erde; o beobachtete, dreimonatige Mittel; — ausgeglichene Kurve. (Nach TOMASCHEK und SCHAFFERNICHT.)

Die innere Genauigkeit von  $O$  dürfte 10% betragen. Abb. 29 und 30 zeigen einen Vergleich der für starre Erde berechneten und des beobachteten Verlaufes der Tiden. Die übrigen Glieder sind wegen der relativ kurzen Beobachtungszeit noch nicht so genau angebbar. Für das Folgende wichtig ist die Feststellung, daß jedenfalls die Amplitude der lunisolaren Sternzeitglieder  $K_1$  und  $K_2$  die Größenordnung  $10^{-8} g$  nicht überschreitet. Das gleiche gilt für die sonnenzeitlichen Glieder. In der Tabelle 7 sind auch die Werte  $\delta = \frac{H_{\text{beob}}}{H_{\text{starr}}}$  eingetragen. Man sieht, daß die beobachteten Schwereschwankungen kaum  $\frac{2}{3}$  der für eine starre Erde berechneten betragen und daß stärkere Phasenverschiebungen vorhanden sind. Neuerdings ist es TOMASCHEK und SCHAFFERNICHT gelungen, gleichzeitige Beobachtungen der Schwerkraftschwankungen

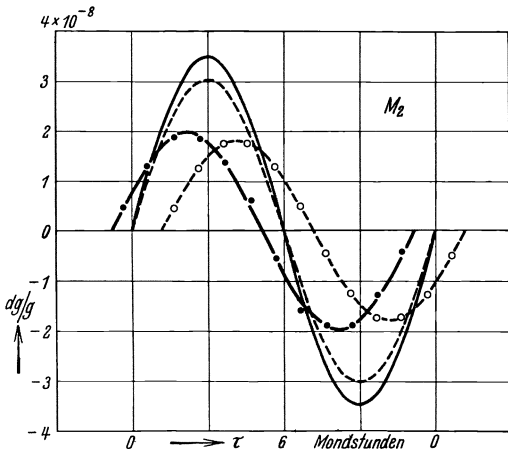


Abb. 31. Für starre Erde berechnete und tatsächlich beobachtete Schwerkraftschwankung der Tide  $M_2$  in Marburg (Lahn) und Berchtesgaden für gleiche Mond-Ortszeit der beiden Orte (Meridiandurchgang  $0^h$ ). Aus gleichzeitigen zweimonatigen Beobachtungen. (Nach TOMASCHEK und SCHAFFERNICHT.)

gelungen, gleichzeitige Beobachtungen der Schwerkraftschwankungen

in Marburg ( $\lambda = 8^{\circ}8$ ;  $\varphi = 50^{\circ}8$ ) und Berchtesgaden ( $\lambda = 12^{\circ}0$ ;  $\varphi = 47^{\circ}6$ ) Entfernung 500 km zu erhalten. Das Ergebnis ist in Abb. 31 dargestellt. Es zeigt sich, daß  $\delta$  für beide Orte fast gleich ist, daß hingegen die Phase sehr verschieden ist, indem  $M_2$  in Marburg etwa 1 Stunde dem Mond nachhinkt, in Berchtesgaden aber fast 1 Stunde dem Mond *voreilt*. Es tritt also das Maximum der Wirkung in Marburg etwa 2 Stunden später auf als in Berchtesgaden, obwohl der Mond nur 17 Minuten später in Marburg kulminiert. Das weist auf sehr bedeutende, von den bis jetzt theoretisch erfaßten Wirkungen weit abweichende Bewegungen hin. Da das Amplitudenverhältnis für beide Orte übereinstimmt, wird man in der Phasenverschiebung wohl nicht örtliche, sondern über große Gebiete der Erde verteilte Bewegungen als Ursache vermuten. In Tabelle 8 sind die obigen Gravimetermessungen

Tabelle 8. Amplitudenverhältnisse und Phasenverschiebungen des Schwerevektors in Mitteleuropa.  $M_2$ -Tide.

Schweschwankung			Lotabweichung				
Ort	$\delta$	K	Ort	$\gamma_W$	$\gamma_N$	$K_W$	$K_N$
Marburg . .	0,60	+27°	Freiberg				
Berchtesgaden	0,57	-24°	i. S.	0,607	0,540	-0°8	+12°5

VON TOMASCHEK UND SCHAFFERNICHT (für Marburg der Mittelwert einer einjährigen Beobachtungsreihe) und die Werte der Horizontalpendelmessungen von SCHWEYDAR zusammengefaßt. Die Tabelle 8 stellt die beste bisher vorhandene Kenntnis des experimentellen Materials für die gleichzeitige Schwankung des Betrages und der Richtung des Schwerevektors in Mitteleuropa dar. Wäre die Erde meeresfrei elastisch in dem in Abschnitt II b gebrauchten Sinn, so müßten die Werte für  $\delta$  und  $\gamma$  für alle Flutglieder gleich und die Phasendifferenzen fast Null sein. Die Tabelle zeigt also, daß noch andere Einflüsse vorhanden sind, die im folgenden Abschnitt diskutiert werden sollen.

## V. Deutung der erhaltenen Ergebnisse.

### A. Über einen Einfluß der kosmischen Bewegung der Erde.

Wie schon auf S. 47 ausgeführt, müßten sich derartige Einflüsse vor allem in den Sternzeitgliedern bemerkbar machen, während ein etwaiger Einfluß der Bahngeschwindigkeit der Erde um die Sonne in den S-Gliedern erscheinen würde. In letzterem Sinne hat MIELBERG (30) seine S. 64 angegebenen Versuche unternommen. Wie dort schon auseinandergesetzt, kommt den erhaltenen Werten in

dieser Hinsicht keine Beweiskraft zu. Schwankungen mit Sternzeitperiode hat COURVOISIER angegeben (3). Er hat diese Messungen mit sehr verschiedenen andersartigen in Verbindung gebracht, deren Ergebnisse ihn zu der Anschauung führen, daß eine LORENTZ-Kontraktion der Erde infolge ihrer kosmischen Bewegung durch das Fixsternsystem hervorgerufen wird (38). Die starken von ihm beobachteten Ausschläge seiner Gravimeter werden danach als Schwere-

Tabelle 9. COURVOISIER'S Bestimmungen des Apex und der Größe der „absoluten“ Bewegung der Erde.

Methode	A °	D °	v km sec
(R—D)-Beobacht. von Polarsternen . . . . .	a 104	+39	810
	b 93	+27	652
Absolutbewegungsmesser . . . . .	a 46	+52	550
	b (75)	(+40)	440
Rechtwinkliger Winkelspiegel . . . . .	a 74	+36	496
	b (75)	(+40)	250
Zenitdistanz von Polarsternen . . . . .	a 69	(+40)	467
	b 83	(+40)	479
Nadirpunkt beobachtet . . . . .	a 74	+67	531
	b 98	+25	500
Funkentelegraphischer Uhrvergleich . . . . .	94	+31	650
Vergleiche Pendeluhr-Chronometer . . . . .	104	(+40)	600
Gravimeter . . . . .	a 81	+22	740
	b 51	+38	604
Zeigerstab . . . . .	64	+50	367
Neigungsmesser . . . . .	59	+51	446
Längenbeobachtung von Jupiter-satell. . . . .	132	(+40)	715
Säkulare Aberration . . . . .	112	+47	600

schwankungen gedeutet, die durch die starke Hebung

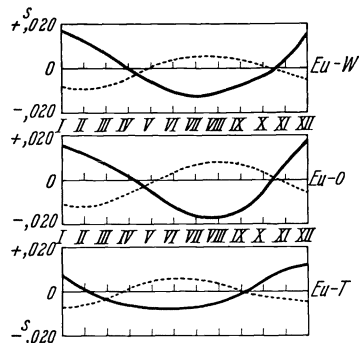


Abb. 32. Jahreszeitliche Schwankungen der Zeitdifferenzen Europa-Washington, bzw. Ottawa, bzw. Tokio. (Punktiert: Korrektion wegen Polschwankung; letztere ist in den ausgezogenen Kurven nicht mehr enthalten.)

und Senkung der Erdoberfläche infolge der LORENTZ-Kontraktion hervorgerufen werden. In Tabelle 9 sind die verschiedenen Ergebnisse der von ihm unternommenen Versuche angeführt. Neuerdings (42) hat COURVOISIER Versuche mitgeteilt, aus denen sich die Möglichkeit der Bestimmung der Bahngeschwindigkeit der Erde um die Sonne aus der Differenz der Absolutgeschwindigkeiten zu verschiedenen Jahreszeiten ergeben soll. Hiervon scheint durch unabhängige Beobachtungen an verschiedenen Orten nur die jährliche Periode der funkentelegraphischen Uhrvergleichen (Abb. 32) einwandfrei festzustehen. Auf diese Abhängigkeit wird z. B. auch bei der in diesem Jahre stattfindenden internationalen Längenvergleichung Rücksicht genommen, indem die Beobachtungen in eine Zeit möglichst geringer Änderung verlegt werden. Man wird heute wohl als wahrscheinlichste Ursache jahreszeitliche Veränderungen in der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Radiowellen anzunehmen haben. Die Geschwindigkeit derselben

hat nämlich im Mittel einen wesentlich vom theoretischen Wert der Lichtgeschwindigkeit abweichenden Betrag (für kurze Wellen im Mittel etwa 272 729 km/sec, für lange 260 885 km/sec). Dies läßt auf ziemlich komplizierte, von der Beschaffenheit des Zwischenmittels stark abhängige Fortpflanzungsverhältnisse schließen, wie das auch in den wohlbekannten jahreszeitlichen Schwankungen der Empfangslautstärke zum Ausdruck kommt. Daß aber auch zum Teil wirkliche Bodenbewegungen vorkommen, scheinen die Beobachtungen von STETSON (43, 44, 45) zu zeigen. Er berechnete aus vieljährigen Beobachtungen der Stationen Gaithersburg, Cincinnati, Ukiah und Carlaforte,

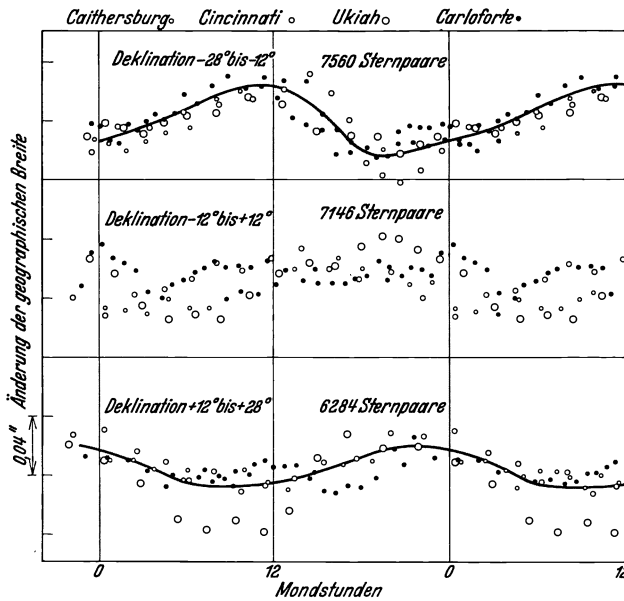


Abb. 33. Änderungen der geographischen Breite mit dem Stundenwinkel des Mondes an vier Beobachtungsstationen (1909—1911). Man beachte die Phasenumkehr bei + bzw. — Deklination des Mondes (unterste bzw. oberste Kurve). (Nach STETSON.)

Washington Änderungen der geographischen Breite, die einen deutlichen Mondeinfluß zeigen. So ist z. B. deutliche Phasenumkehr der Kurven bei + oder — Deklination des Mondes vorhanden. Abb. 33 gibt ein Beispiel für diese Änderungen. Die Bewegungen sind 8 ÷ 10-mal so groß, als den normalen Flutbewegungen der Erde entspricht. Der Verfasser deutet dies als sehr starke seitliche Bewegungen der Erdkruste. Man wird mit Rücksicht auf die

möglichen Deformationen der obersten Erdschichten wohl noch eine umfassendere Prüfung abwarten müssen. Soweit andere der obigen Versuchsreihen anderweitig nach geprüft wurden, hat sich ein negatives Resultat ergeben. Die einzige bis jetzt vorliegende Vergleichung von Pendeluhrn mit schwerkraftunabhängigen Uhren, die den strengen Anforderungen genügt, nämlich die auf S. 60 behandelten Messungen von Loomis, zeigen ebenfalls, daß der Effekt nicht existiert. Wie aus Abb. 21 hervorgeht, ist die maximale tägliche Schwankung etwa 0,001 sec, während die Amplitude des von Courvoisier behaupteten Effektes 0,015 sec sein müßte. Bei der 55-tägigen Analyse würde ein Unterschied zwischen Ordnung nach Sonnenzeit oder Sternzeit noch nicht

viel ausmachen. Abb. 19 zeigt auch direkt das vollständige Fehlen eines solchen Effektes. Die Wiederholung der Messungen über die Schwerkraftschwankungen mit dem Bifilargravimeter durch TOMASCHEK und SCHAFFERNICHT zeigen, daß die von COURVOISIER behaupteten Schwankungen mit diesem Instrument nicht nachweisbar sind. Da der Einwand gemacht wurde, daß das Bifilargravimeter infolge seines komplizierten Baues eine Kompensation der LORENTZ-Kontraktion aufweisen könnte, wurden von TOMASCHEK und SCHAFFERNICHT auch die reinen Verlängerungen einer Spirale durch die Gewichtsschwankungen mittels des Interferenzgravimeters gemessen (S. 65). Wie Abb. 34 zeigt, ist das Ergebnis in Übereinstimmung

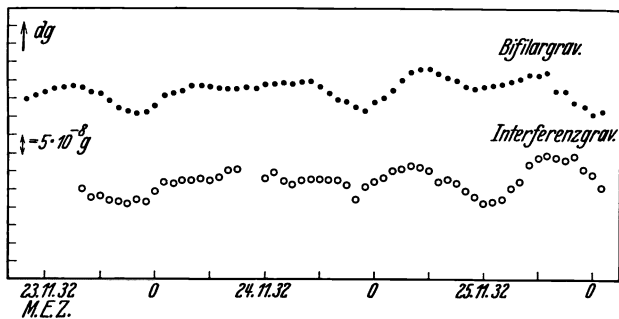


Abb. 34. Vergleich von gleichzeitigen Messungen des Interferenz- und Bifilargravimeters.  
(Nach TOMASCHEK und SCHAFFERNICHT.)

mit dem des Bifilargravimeters, zeigt also ebenfalls nicht die behaupteten großen Schwankungen, die im Maßstab der Figur etwa einen halben Meter betragen müßten. Der erhobene Einwand, daß die Anwendung der Lichtinterferenzen zur Messung der Verlängerung der Spirale gegenüber der Messung mit einem Fernrohr Ursache des negativen Ausfalls sei, ist nicht stichhaltig, da die vollkommene Gleichheit der Ergebnisse von Längenmessungen auf interferometrischem Wege und auf mechanischem und optischem Wege eine durch tausendfache tägliche Erfahrung in wissenschaftlichen und Fabriklaboratorien zweifelsfreie Tatsache ist. Hierzu kommen noch die auf S. 48 angegebenen methodischen Bedenken, welche das von COURVOISIER angegebene Beobachtungsmaterial als nicht genügend erscheinen lassen. Die von COURVOISIER gemessenen Schwankungen sind durchaus vorhanden; nur beruhen sie vermutlich auf temperaturbedingten Schwankungen des Bodens und da die Beobachtungen stets am selben Ort angestellt werden, ist die Übereinstimmung der verschiedenen Beobachtungsreihen durchaus verständlich. Nur die eingehendste Analyse viel umfassenderer Beobachtungsreihen (Registrierungen) könnte Ergebnisse liefern, die einer Kritik standhielten. Nach all dem ist der Schluß berechtigt, daß eine durch die Bewegung

der Erde im Weltraum hervorgerufene Schwereschwankung bis jetzt *nicht* nachgewiesen ist. Wenn sie existiert, so kann sie nach den Ergebnissen der Messungen von TOMASCHEK und SCHAFFERNICHT höchstens einen Betrag von  $10^{-8}$  g erreichen.

Bezüglich des Vorhandenseins einer LORENTZ-Kontraktion muß man daher schließen, daß für die physikalische Nachweisbarkeit einer LORENTZ-Kontraktion *kein* Anhaltspunkt gegeben ist. Hierfür sprechen auch die Versuche über das bei der Ladung eines Kondensators bei Vorhandensein einer LORENTZ-Kontraktion auftretende Drehmoment. Die Bestimmungen von TOMASCHEK (39) ergaben, daß selbst  $\frac{1}{2500000}$  des Einflusses, wie er infolge einer nach Tabelle 9 sich ergebenden Geschwindigkeit auftreten müßte, nicht nachweisbar ist.

## **B. Ergebnisse der Messungen über die Deformationen der Erde.**

Die für die einzelnen Tiden verschiedenen Werte von  $\delta$  und  $\gamma$ , wie sie aus Tabelle 3 und 7 folgen, sowie das Vorhandensein merklicher Phasenverschiebungen zeigt, daß, wie schon in Abschnitt II C näher ausgeführt, die Gezeiten der Meere einen wesentlichen Einfluß auf die Verformung der Erde und der Niveaulächen haben. Aus den Abweichungen der beobachteten, von den für eine meerfreie elastische Erde zu erwartenden Werten sind also Rückschlüsse auf die Größe der Gezeiten der freien Ozeane, sowie auf etwaige Eigenbewegungen des Festlandes möglich. Es dürften nämlich die Flutwirkungen an den Küsten nur für küstennahe Stationen (einige hundert Kilometer) merkliche Störungen verursachen; im Innern der Kontinente kommt in der Hauptsache die Wirkung der gesamten Ozeane infolge der Verformung des gesamten Erdkörpers in Betracht. Die durch Beobachtung der Schwereschwankungen möglichen Aufschlüsse über die Gezeiten der Ozeane und die Eigenbewegungen der Kontinente sind nur durch eine große Anzahl von Beobachtungen an verschiedenen Stationen, die nicht auf Europa allein beschränkt bleiben dürfen, zu erwarten. Immerhin ergeben sich aus den bisherigen Beobachtungen schon einige Hinweise, auf die im folgenden kurz eingegangen werden soll.

Wie schon auf S. 44 ausgeführt, sind für das elastische Verhalten der Erde, sowie für die Verformung der Niveaulächen die Größen  $k$  und  $h$  charakteristisch, die sich aus der Verknüpfung von Lot- und Schweremessungen unabhängig von Voraussetzungen über den Aufbau des Erdinnern gewinnen ließen, wenn die Erde meerfrei wäre. Man kann nun zu einer ziemlich sicheren Schätzung von  $h$  kommen, wenn man die Breitenschwankungen untersucht. Hierunter sind diejenigen Schwankungen der geographischen Breite zu verstehen, die durch die freie Nutation der Erde bedingt werden, bei



der die Lage des Poles sich auf der Erde verschiebt, während die Lage der Rotationsachse im Raum unverändert bleibt. Wäre die Erde absolut starr, so müßte die Periode  $\tau_0 = 304,7$  Tage betragen (EULERSche Periode). Da die Erde aber den Kräften, die durch die Verlagerung der Fliehkräfte entstehen, nachgibt, beträgt die Schwankung 427—442 Tage (CHANDLERSche Periode). Es ist nun nach LOVE, unabhängig von der Dichte- und Elastizitätsverteilung im Erdinnern,

$$1 - \frac{\tau_0}{\tau} = h \cdot \frac{m}{2\alpha - m},$$

worin  $m = 1/288$  das Verhältnis der Fliehkraft am Äquator zur Schwere und  $\alpha = 1/298$  die Abplattung der Erde bedeutet. Mit diesen Werten ergibt sich  $h = 0,28 \pm 0,02$ . Die Verlagerung der Rotationsachse hat auch eine Verschiebung der Wassermassen mit obiger Periode zur Folge, die als Polflut bezeichnet wird.

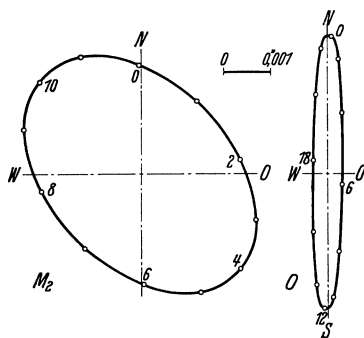


Abb. 35. Sekundäre Lotschwankungen infolge der Meereseinwirkung. (Nach SCHWEYDAR.)

Durch Verbindung von  $h$  mit  $\gamma = 1 + h - k$  wäre  $k$  zu gewinnen, doch müßte man in  $\gamma$  den Meereseinfluß ausgemerzt haben. Hierzu ist folgendes zu bemerken. SCHWEYDAR (8) zeigte, daß sich aus den für verschiedene Azimute erhaltenen Amplituden und Phasenverschiebungen (S. 53) die sekundären Schwingungen des Lotes, die durch Meereszeiten hervorgerufen werden, berechnen lassen, wenn man letztere Lotbewegungen in erster Näherung als Ellipsen ansetzt. In Abb. 35 sind die aus den Beobachtungen berechneten Störungen der Lotbewegung durch die Meereszeiten für das  $M_2$ - und  $O$ -Glied als Beispiel angegeben. Es folgt das bemerkenswerte Ergebnis, daß die eintägigen Flutglieder, wie man sieht, in nordsüdlicher Richtung zwar stark gestört, in ostwestlicher aber weitgehend unbeeinflusst sind. Man kann also aus den Ostwest-Komponenten der Lotbewegung dieser Tiden einen annähernd für eine meerfreie Erde gültigen Wert von  $\gamma$  erwarten. Dieser ergibt sich zu  $\gamma = 0,841$ .

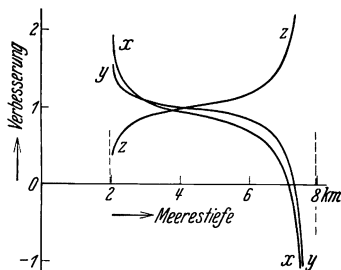


Abb. 36. Verbesserung von  $\gamma$  und  $\delta$  wegen der dynamischen Meereszeiten. (Nach BERROTH.)

BERROTH (6) hat nun gezeigt, daß man diese Störungen durch die Meereszeiten weitgehend erklären kann, wenn man die dynamische Theorie der Gezeiten der Ozeane zugrunde legt. In Abb. 36 ist dargestellt, durch welche Größen (als Ordinate ablesbar) man

in der Gleichung  $\gamma = 1 + h - k$  (für die nord-südliche  $x$ - und die ost-westliche  $y$ -Komponente) und in der Gleichung  $\delta = 1 - \frac{3h}{2} + k$  (für die radiale  $z$ -Komponente) den Wert Eins ersetzen muß, um die durch die Meereszeiten unbeeinflussten Werte von  $\gamma$  und  $\delta$  zu erhalten. Wie man sieht, ist die Korrektur stark abhängig von der Tiefe des Meeres, das in gleichmäßiger Tiefe die Erde bedeckend angenommen wird. BERROTH setzt, um mit den Beobachtungen in Übereinstimmung zu kommen, eine Tiefe des Meeres von 5900 m ein. Da aber durch den Einfluß der Landbedeckung der Erdoberfläche die Wirkung mindestens um die Hälfte verringert wird, so muß weiterhin angenommen werden, was auch infolge der Resonanzerscheinungen der Fall sein könnte, daß die Amplitude der  $M_2$ -Welle der Flut in den freien Ozeanen mindestens doppelt so groß ist, als ihn die Theorie angibt. Man erhält so etwa folgende Verteilung der störenden Faktoren:

Tabelle 10, Störungswerte des Gezeitenpotentials in  $\text{cm}^2 \text{sec}^{-2}$  nach BERROTH.

$\varphi = 50^\circ 54'$	$M_2$	$O$
Fluterzeugendes Potential . .	9200	11470
Elastische Massenverschiebung	+ 3030	+ 3780
Elastische Hebung . . . . .	- 4730	- 5900
Wassermassen . . . . .	- 840	- 215
Hebung durch Wassermassen	- 370	- 90
Summe	+ 6290	+ 9045

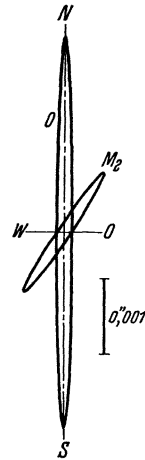


Abb. 37. Restglieder der Lotstörung. (Nach BERROTH.)

Hierdurch läßt sich der größte Teil der Abweichungen der Horizontalpendelmessungen von den für eine meerefreie Erde zu erwartenden Werten erklären. Es bleiben noch Restglieder übrig (Abb. 37), die hauptsächlich nordsüdliche Bewegungen verraten. Diese Bewegung scheint eine im wesentlichen nordsüdlich verlaufende Kipp- oder Schaukelbewegung des Festlandes im Betrage von  $0,002''$  Amplitude zu sein, deren Ursache nach BERROTH auf den Einfluß der Landverteilung (Golf von Guinea) zu setzen ist. Zu dem gleichen Schluß einer zusätzlichen Kippbewegung sind unabhängig TOMASCHEK und SCHAFFERNICHT auf Grund ihrer  $\delta$ -Messungen gekommen (35). Ein noch ungeklärter Punkt ist, daß die von TOMASCHEK und SCHAFFERNICHT beobachteten Werte von  $\delta$  (welche BERROTH bei seiner Arbeit noch nicht zur Verfügung standen) und die daraus folgenden  $k$ -Werte wohl nicht durch diese von BERROTH seinen Rechnungen zugrunde gelegten Gezeiteneinflüsse der Ozeane erklärt werden können. Es

bleibt noch eine so starke Nichtübereinstimmung übrig, daß es schwer ist, sie allein der Kippbewegung zuzuschreiben. Sie scheint doch darauf hinzudeuten, daß wohl die Gezeiten der freien Ozeane, wie sie vor allem durch die Arbeiten von DEFANT (40) neuerdings der Beobachtung zugänglich geworden sind, in ihrem wirklichen Verlauf eingeführt werden müssen. Danach sind z. B. die atlantischen Gezeiten unter Mitwirkung der Flutkräfte stehende Mitschwingungszeiten mit den periodischen Impulsen, die der Atlantik vom südlichen Polarmeer erhält. Durch die Reibung im arktischen Meer und die Ablenkungskraft der Erdrotation erhalten z. B. die Gezeiten des Südatlantik den Charakter einer von Süden nach Norden fortschreitenden Welle. Eine größere Anzahl von Landbeobachtungen der Schwere- und Lotschwankungen wird zweifellos ihrerseits wieder wesentliche Beiträge zu dieser Frage liefern können. Einen ersten Beitrag hierzu liefern die Messungen von TOMASCHEK und SCHAFFERNICHT über die gleichzeitigen Schwereschwankungen in Marburg (Lahn) und Berchtesgaden. Die großen Phasendifferenzen zwischen beiden Orten zeigen, daß entweder sehr starke regionale Einflüsse vorhanden sind (Tiefe der Beobachtungsstation in Berchtesgaden = 140 m unter Tage), oder daß die Bewegung der Kontinente in bisher ganz unerwarteter Weise erfolgt. Ersteres Verhalten würde wegen der dann auftretenden starken Spannungen und Zerrungen der einzelnen Gebiete gegeneinander auch geologisch von Bedeutung sein.

**Über die Elastizität der Erde.** Aus den  $h$ - und  $k$ -, bzw.  $\gamma_{el}$ - und  $\delta_{el}$ -Werten lassen sich Schlüsse auf die Starrheit der Erde unter Zugrundelegung einer Dichteverteilung im Erdinnern ziehen. Derartige Untersuchungen hat besonders SCHWEYDAR (z. B. 8, 9, 17) sehr eingehend theoretisch durchgeführt. PREY (41) kommt unter Zugrundelegung der Werte  $h=0,28$  und  $\gamma=0,74$ , welcher letzterer Wert unter Zuhilfenahme der Beobachtungen über Erdbebenwellen dem direkt aus Horizontalpendelmessungen sich ergebenden Betrag 0,81 von ihm vorgezogen wird, zu folgendem Ausdruck für die Elastizität der Erde als Funktion des Abstandes vom Mittelpunkt  $N=16 \cdot 10^{11} (1-0,83 r^2) CGS$ . Die Elastizität des Stahles ist  $7,65 \cdot 10^{11} CGS$ . Berücksichtigt man die Tatsache, daß tiefer als 2900 km keine Transversalwellen eindringen, so genügt  $N=60 r^2 (1-0,95 r^2) CGS$  den Beobachtungen, wozu  $\gamma=0,76$  gehört. Auch für diese Betrachtungen dürften die weiteren Ergebnisse der Schweremessungen noch aufschlußreich sein.

#### Literaturverzeichnis.

1. DARWIN, G. H.: On variations in the vertical due to elasticity of the earth's surface. *Philos. Mag.* (V) **14**, 409 (1882).
2. SPITALER, R.: Briefliche Mitteilung an den Verfasser.
3. COURVOISIER, L.: Bestimmungsversuche der Erdbewegung relativ zum Lichtäther. *Astron. Nachr.* **226**, Nr 5416 (1926); **230**, Nr 5519 (1927); **234**, Nr 5599 (1928); **237**, Nr 5684 (1930).

4. SCHWEYDAR, W.: Harmonische Analyse der Lotstörung durch Sonne und Mond. Veröff. preuß. geodät. Inst. N. F. **59** (1914).
5. — Untersuchungen über die Gezeiten der festen Erde und die hypothetische Magmaschicht. Ebenda N. F. **54** (1917).
6. BERROTH, A.: Über die Messung der Variation der Schwere durch Sonne und Mond unter Berücksichtigung der dynamischen Meereszeiten. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-phys. Kl. **1932**, 449.
7. WIRTZ: Astr. Nachr. Nr 4861. — STRÖMBERG: Vgl. J. WEBER, Der MICHELSON-Versuch von D. C. MILLER auf dem Mount Wilson. Physik. Z. **27**, 7 (1926).
8. SCHWEYDAR, W.: Lotschwankung und Deformation der Erde durch Flutkräfte. Zentralbüro internat. Erdmessung N. F. **38** (1921).
9. — Theorie der Deformation der Erde durch Flutkräfte. Veröff. preuß. geodät. Inst. N. F. **66** (1916).
10. — Die Polbewegung in Beziehung zur Zähigkeit und zu einer hypothetischen Magmaschicht der Erde. Ebenda N. F. **79** (1919).
11. MICHELSON, A. A.: Preliminary results of measurements of the rigidity of the earth. Astrophysical J. **39**, 105 (1914).
12. — and H. G. GALE: The rigidity of the earth. Ebenda **50**, 330 (1919).
13. EGEDAL, J.: On an apparatus for Registration of Variations in the Position of the earth's crust with respect to the Plumb-Line. Rep. 18 Scand. Natural. Congr. 1929.
14. — Über eine Messung der Bewegung von Pfeilern. Z. Geophysik **8**, 195 (1932).
15. TAKAHASI, R.: Preliminary report on the observation of the tilting of the earth's crust with a pair of water pipes. Bull. Earth Res. Inst. Tokyo **8**, 143 (1930).
16. HAALCK, H.: Ein Quecksilberneigungsmesser von hoher Empfindlichkeit. Z. Geophysik **8**, 256 (1932).
17. SCHWEYDAR, W.: Ein Beitrag zur Bestimmung des Starrheitskoeffizienten der Erde. Gerlands Beitr. Geophys. **9** (1915).
18. LOOMIS, A. L.: The Precise Measurement of Time. Month. Nat. **91** (1931).
19. SCHEIBE, A. u. U. ADELSBERGER: Eine Quarzuhr für Zeit und Frequenzmessung sehr hoher Genauigkeit. Physik. Z. **33**, 835 (1932).
20. FISCHER, O.: A suggested cause of changes of level in the earth's crust. Amer. J. Sci. **21**, 216 (1908).
21. SCHULER, M.: Ein neues Pendel mit unveränderlicher Schwingungszeit. Z. techn. Physik **10**, 392 (1929).
22. — Die Fehler unserer Zeitmessung und ein Vorschlag zur Verbesserung der astronomischen Uhren. Physik. Z. **30**, 884 (1929).
23. — Die Notwendigkeit eines Normalmaßes der Zeit und meine bisherigen Erfolge beim Schaffen einer Zeitnormale. Z. techn. Physik. **12**, 678 (1931).
24. BROWN, E. W. and D. BROUWER: Analysis of records made on the Loomis Chronograph by Three Shortt Clocks and an Crystal Oscillator. Month. Nat. **91**, 575 (1931).
25. GENGLER, TH.: Das freie Pendel als Zeitnormale äußerster Präzision. Ergänzungsh. f. angew. Geophysik. **2**, 266 (1931).
26. BERROTH, A.: Theorie einiger gravimetrischer Instrumente nach dem Prinzip der bifilaren Aufhängung. Z. Geophysik **8**, 331 (1932).
27. HOLWECK, E. and P. LEJAY: Un instrument transportable pour mesure rapide de la Gravité. C. R. **190**, 1387 (1930).
28. — — Perfectionnements de l'instrument. . . . Ebenda **192**, 1116 (1931).
29. — — Nouveau modèle de pendule HOLWECK-LEJAY. Ebenda **193**, 1399 (1931).  
— — Perfectionnements au Pendule de Gravité. J. phys. et Rad. (7) **3**, 178 (1932).
30. MIELBERG, J.: Über periodische Veränderungen der Schwerkraft. Publ. Obs. astron. Univ. Tartu (Dorpat) **27**, Nr 4 (1932).
31. TOMASCHEK, R. u. W. SCHAFFERNICHT: Über die Frage der Nachweisbarkeit einer LORENTZ-Kontraktion der Erde. Astron. Nachr. **248**, Nr 5929 (1933).

32. TOMASCHEK, R. u. W. SCHAFFERNICHT: Über die Messung der zeitlichen Schwankung der Schwerebeschleunigung mit Gravimetern. *Z. Geophysik* **9**, Nr 3 (1933).
33. SCHWEYDAR, W.: Beobachtung der Änderung der Intensität der Schwerkraft durch den Mond. *Sitzgsber. Preuß. Akad. Wiss. Berlin* **1914**, 454.
34. TOMASCHEK, R. u. W. SCHAFFERNICHT: Zu den gravimetrischen Bestimmungsversuchen der absoluten Erdbewegung. *Astron. Nachr.* **244**, Nr 5844 (1932).
35. — — Untersuchungen über die zeitlichen Änderungen der Schwerkraft. I. Messungen mit dem Bifilargravimeter. *Ann. Physik* **15**, 787 (1932).
36. — — Über die periodischen Veränderungen der Vertikalkomponente der Schwerebeschleunigung in Marburg a. d. Lahn. *Sitzgsber. Ges. Beförd. Naturwiss. Marburg* **67**, 151 (1932).
37. HAALCK, H.: Ein statischer Schweremesser. *Z. Geophysik* **8**, 17 (1932).
38. Zusammengefaßt in L. COURVOISIER: Recherches sur le mouvement absolu de la terre. *Ann. GUÉBARD-SEVERINE* **8**, 264 (1932).
39. TOMASCHEK, R.: Über Versuche zur Auffindung elektrodynamischer Wirkungen der Erdbewegung in großen Höhen. *Ann. Physik* **80**, 509 (1926).
40. DEFANT, A.: Die Gezeitenströme und die inneren Gezeitenwellen des Atlantischen Ozeans. *Z. Geophysik* **9**, 63 (1933).
41. PREY, A.: Über die Elastizitätskonstante der Erde. *Gerl. Beitr.* **23**, 379 (1929).
42. COURVOISIER, L.: Ableitung der Bahngeschwindigkeit der Erde aus der Absolutbewegung. *Astron. Nachr.* **247**, 105 (1932).
43. HARTLEY, K.: A new instrument for measuring very small differences in gravity. *Physic. Rev.* **39**, 867 (1932).
44. STETSON, H. T.: The study of earth tides from the variation in latitude. *Nat. Res. Council* **1930**, 148.
45. — Further investigations of the moon's influence on latitude. *Ebenda* **1931**, 45.
46. — Variation effect in latitude, correlatable with the moon. *Nature, Lond.* **131**, 437 (1933).
47. TOMASCHEK, R. u. W. SCHAFFERNICHT: Die Flut der festen Erde. *Z. Geophysik* **9**, Nr 5 (1933).
48. SCHAFFERNICHT, W. u. R. TOMASCHEK: Untersuchungen über die zeitlichen Änderungen der Schwerkraft. II. Gleichzeitige Messungen Marburg (Lahn) und Berchtesgaden. *Ann. Physik* **18** (1933).

# Die Orientierung von Molekülen an Grenzflächen<sup>1</sup>.

Von **H. FREUNDLICH**, Berlin-Dahlem.

Mit 11 Abbildungen.

## Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung . . . . .	82
Kapillarchemische Ergebnisse an Schichten unlöslicher Stoffe. . . . .	84
Kapillarchemische Ergebnisse an Schichten löslicher Stoffe. . . . .	96
Vergleich der auf kapillarchemischem Wege gewonnenen Ergebnisse mit Erfahrungen anderer Art . . . . .	103
Versuche an Schichten, die aus kolloiden Lösungen entstanden sind . . . . .	109
Erfahrungen an Grenzflächen anderer Art . . . . .	111

## Einleitung.

1. Die Untersuchungen, die in den ersten Jahrzehnten des Jahrhunderts durchgeführt worden waren, hatten die Auffassung zur Geltung gebracht, daß an Phasengrenzen Gase und gelöste Stoffe eine andere Konzentration haben als in den Phasen als Masse. Man muß also mit Adsorptionsvorgängen rechnen, wobei es dahingestellt bleiben mag, ob es vorzuziehen ist, sie auf Grund der GIBBSschen Beziehung mit der Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächen-  
spannung zu verknüpfen, oder sie als chemische Verbindungen zu erklären, die durch Nebenvalenzen bedingt sind. Über die Anordnung der adsorbierten Moleküle in der Grenzfläche wurde nichts besonderes vorausgesetzt; meist nahm man an, daß sie dort gerade so ungeordnet verteilt sein dürften, wie im Inneren der Phase. Es bedeutete einen großen Fortschritt, der sich in den verschiedensten Richtungen auswirkte, als man sich eine genauere Vorstellung von der Anordnung der adsorbierten Moleküle zu machen suchte, und in vielen Fällen eine bestimmte Orientierung für sie angeben konnte. Diesen Fortschritt verdankt man in erster Linie LANGMUIR<sup>2</sup>. Schon vor ihm hatte HARDY<sup>3</sup> eine solche Möglichkeit erörtert, fast gleichzeitig mit LANGMUIR HARKINS<sup>4</sup> wichtige Folgerungen aus einer solchen Auffassung gezogen.

<sup>1</sup> Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.

<sup>2</sup> Chem. metallurg. Engng. **15**, 468 (1916); J. Amer. Chem. Soc. **39**, 1848 (1917).

<sup>3</sup> Proc. Roy. Soc. Lond. A **86**, 634 (1912); **88**, 330 (1913).

<sup>4</sup> HARKINS, W. D., F. E. BROWN und E. C. H. DAVIES: J. Amer. chem. Soc. **39**, 354 (1917). HARKINS, W. D., E. C. H. DAVIES und G. L. CLARK: J. Amer. chem. Soc. **39**, 541 (1917).

Es waren die Eigenschaften dünner Ölschichten auf Wasseroberflächen, die schließlich zur Annahme orientierter Molekülschichten führten. Diese Ölschichten waren schon von vielen untersucht worden, besonders erfolgreich von RAYLEIGH<sup>1</sup>, AGNES POCKELS<sup>2</sup> und DEVAUX<sup>3</sup>. Fr. POCKELS entwickelte ein Verfahren, mit dessen Hilfe man bequem solche Schichten erzeugen und ihre Dicke verändern konnte. Man benutzt dazu eine ziemlich schmale, flache, rechteckige Wanne, die mit Wasser oder einer wäßrigen Lösung möglichst voll gefüllt wird. Auf die Wasseroberfläche bringt man ganz kleine Tropfen des Öls, oder, wenn man über noch kleinere Mengen verfügen will, Tropfen einer Lösung des Öls in einer flüchtigen, in Wasser unlöslichen Flüssigkeit wie Petrol-

äther oder Benzol, nach deren Verdampfen eine äußerst dünne Ölschicht auf der Wasseroberfläche zurückbleibt. Die Größe der vom Öl bedeckten Fläche hängt zunächst davon ab, wie weit sich der Tropfen auf der Oberfläche ausgebreitet hat. Sie läßt sich in der Weise willkürlich verändern, daß man schmale, gut eingepaßte, möglichst unbenetzbare Streifen,

etwa aus paraffiniertem Glas, als Schranken senkrecht zur Schmalseite des Troges auf der Oberfläche der Flüssigkeit verschiebt und so das mit Öl verunreinigte Flächenstück nach Belieben vergrößert oder verkleinert. Bei in Wasser unlöslichen Ölen läßt sich die Dicke der Schicht ohne weiteres aus dem Gewicht der aufgebrauchten Tropfen und der Größe der leicht ausmeßbaren bedeckten Fläche berechnen.

RAYLEIGH und Fr. POCKELS untersuchten quantitativ Oberflächen, die mit verschiedenen dicken Schichten von Rizinusöl bedeckt waren. Es ließ sich diese Größe, ohne daß man die Anordnung zu stören brauchte, relativ in der Weise messen, daß man das Gewicht bestimmte, das gerade eine runde Platte aus der Oberfläche abzureißen vermochte. Die Abhängigkeit der Oberflächenspannung  $\sigma$  (in  $\frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$ ) von der Dicke der Ölschicht  $\tau$  (in Å) hat, wie Abb. I zeigt, einen charakteristischen Verlauf. Solange die aufgebrauchte Menge sehr klein ist, die Schicht also sehr dünn, ändert sich die Oberflächenspannung nicht merklich, — entsprechend A B in Abb. I. — Erst von

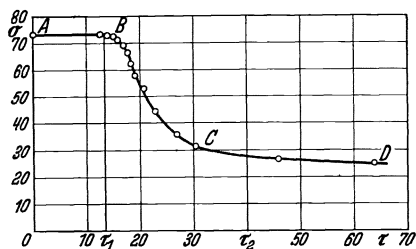


Abb. I. Veränderung der Oberflächenspannung des Wassers durch dünne Ölschichten.

<sup>1</sup> Proc. Roy. Soc. Lond. **47**, 364 (1890); **48**, 127 (1890); Philos. Mag. (5) **30**, 386 (1890); **48**, 331 (1899).

<sup>2</sup> Nature (Lond.) **43**, 437 (1890); **46**, 418 (1892); **48**, 152 (1893); **50**, 223 (1894); Wiedemanns Ann. **67**, 668 (1899); Naturwiss. **5**, 137, 149 (1917).

<sup>3</sup> A. R. Smithson. Inst. **1913**, 261. Zusammenfassung der Arbeiten von 1903 an.

einer bestimmten Dicke  $\tau_1$  ab — entsprechend Punkt *B* der Kurve — nimmt die Oberflächenspannung stark ab, nähert sich allmählich bei einer größeren Dicke  $\tau_2$  einem bestimmten Endwert; dieser entspricht der Oberflächenspannung des reinen Öls, das in dicker Schicht die Wasserfläche überzieht. Die Dicke  $\tau_1$  ergibt sich aus solchen Messungen zu etwas über  $10 \text{ \AA}$ ,  $\tau_2$  zu  $40 \text{ \AA}$  und mehr. Bei hochmolekularen Stoffen, wie es die Öle sind, entspricht eine Dicke von etwa  $10 \text{ \AA}$  ungefähr dem Durchmesser eines Moleküls, während eine Schicht von der Dicke  $\tau_2$  schon mehrere Moleküllagen enthält. Es ist also als ein wichtiges Ergebnis dieser Versuche anzusehen<sup>1</sup>, daß durch sie das Bestehen monomolekularer Ölschichten nachgewiesen wird; diese üben schon derartige Wirkungen aus, daß sie sich experimentell bequem feststellen lassen.

### Kapillarchemische Ergebnisse an Schichten unlöslicher Stoffe.

2. Durch zwei Maßnahmen gelangen LANGMUIR entscheidende Fortschritte. Einmal benutzte er statt der Öle gut gekennzeichnete hochmolekulare organische Stoffe (höhere Alkohole, Fettsäuren u. a.)

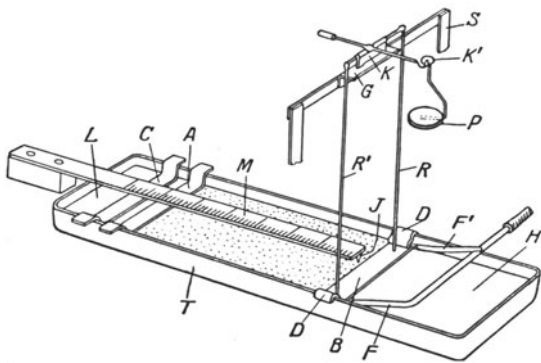


Abb. 2. LANGMUIRSche Waage.

und diese in größerer Zahl und Mannigfaltigkeit; dann begnügte er sich nicht damit, die Oberflächenspannung der verunreinigten Fläche zu bestimmen, sondern er baute eine Anordnung, die es erlaubte, unmittelbar den Unterschied der Oberflächenspannung zwischen der reinen und der verunreinigten

Oberfläche zu messen,

und zwar ließ sich diese Messung ausführen, während man willkürlich die Dicke der Schicht des organischen Stoffes veränderte.

Diese LANGMUIRSche Waage, wie man ein solches zweidimensionales Differentialmanometer oft nennt (s. Abb. 2), besteht aus einem POCKELSSchen Trog *T*, der bis zum Rande mit Wasser oder einer wäßrigen Lösung gefüllt ist; zwei Schranken — mit Paraffin überzogene Glasstreifen — lassen sich über die Oberfläche bewegen. Die eine davon, *B*, ist beweglich und an dem Arm eines Waagebalkens

<sup>1</sup> .RAYLEIGH: Philos. Mag. (5) 48, 337 (1899).



befestigt. Die zweite,  $A$ , ruht, wie auch sonst üblich war, auf den Rändern des Troges. Auf der Oberfläche zwischen den beiden Schranken erzeugt man die Schicht des organischen Stoffes. Der Zug, den die Oberflächenspannung der reinen Oberfläche  $\sigma_M$  auf  $H$  hinter der Schranke  $B$  auf die verunreinigte ausübt — ihre Oberflächenspannung sei  $\sigma_L$  — kann durch Gewichte, die man auf die Waagschale  $P$  legt, ausgeglichen werden. Es hat sich als besonders fruchtbar erwiesen, wie sich später zeigen wird, die Wirkung der beiden Oberflächen aufeinander nicht als einen Zug aufzufassen, sondern als einen Druck, den die Moleküle des organischen Stoffes auf die bewegliche Schranke  $B$  ausüben. Dieser läßt sich nämlich als einen osmotischen Druck in einem zweidimensionalen Raum auffassen. Die Schranke ist sozusagen halbdurchlässig: undurchlässig für die Moleküle des organischen Stoffes, durchlässig für die Wassermoleküle, die unterhalb der Schranke ausgetauscht werden können, während dies bei den im Wasser als unlöslich angenommenen organischen Stoffen unmöglich ist. Damit der Unterschied in den Oberflächenspannungen erhalten bleibt, der organische Stoff also nicht durch die Lücken  $D$  zwischen der Schranke  $B$  und den Rändern des Troges durchtreten kann, werden geeignet starke Luftströme bei  $F$  und  $F'$  gegen die Lücken geblasen. Durch Verschieben der Schranke  $A$  verändert man die Dicke der Oberflächenschicht und damit die Kraft, die man auf die Schranke  $B$  ausübt. Ein Maßstab  $M$  erlaubt es, die Größe der Oberfläche auszumessen.

Man kennt also die Größe der Fläche zwischen den Schranken  $A$ ,  $B$  und den Rändern des Troges, kann also, da man das Gewicht des aufgebrauchten, organischen Stoffes weiß, die auf ein Molekül entfallende Flächengröße berechnen. Man kennt ferner aus dem Gewicht, das man auf die Waagschale aufgelegt hat, den *Ausdehnungsdruck*, den die Schicht auf die Schranke  $B$  bei gegebener Fläche ausübt. Die Kurven, die im folgenden vor allem erörtert werden, stellen die Beziehung dar zwischen dem Ausdehnungsdruck  $S = \sigma_M - \sigma_L$  in  $\frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$ , der als Ordinate aufgetragen ist, und der von einem Einzelmolekül des organischen Stoffes eingenommenen Fläche  $\omega$  in  $\text{Å}^2$ .

Bei vielen Stoffen ergab sich nun eine verhältnismäßig einfache und charakteristische Kurve (s. Abb. 3). Solange der organische Stoff je Molekül eine verhältnismäßig große Fläche einnimmt, bleibt  $S$  sehr klein. In diesem Gebiet  $A B$  ist die Oberflächenspannung der verunreinigten Fläche sehr wenig von der der reinen verschieden; es entspricht dies dem Gebiet  $A B$  in Abb. 1. Die Schicht läßt sich also stark zusammendrücken, ohne daß man das Gegengewicht zu erhöhen braucht. Dies ändert sich ziemlich plötzlich, wenn bei weiterem Verschieben der Schranke  $A$  der Punkt  $B$  erreicht wird, der dem Punkt  $B$  in Abb. 1 entspricht. Die Schicht ist jetzt merklich

inkompressibel. Man kann das  $S$  von  $B$  auf  $C$  erhöhen, während das  $\omega$  nur sehr wenig geändert wird. Erst wenn man stärker zusammendrückt, gibt die Oberflächenschicht nach und nimmt eine kleinere Fläche an (entsprechend  $CD$ ). Nun weiß man, wie erwähnt,

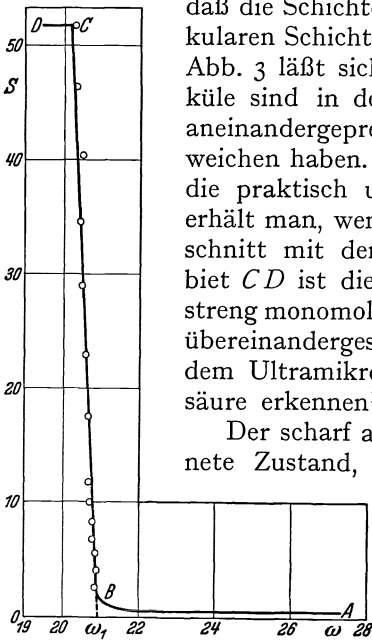


Abb. 3. Einfache Form der  $S$ - $\omega$ -Kurve.

daß die Schichtdicke im Punkt  $B$  der einer monomolekularen Schicht entspricht. Aus dem Verhalten gemäß Abb. 3 läßt sich dann folgendes schließen: Die Moleküle sind in der monomolekularen Schicht so dicht aneinandergedreht, daß sie nicht mehr Platz zum Ausweichen haben. Deshalb die erhebliche Festigkeit und die praktisch unveränderte Flächengröße  $\omega_1$ . Diese erhält man, wenn man die Gerade  $BC$  bis zum Durchschnitt mit der Abszissenachse verlängert. Im Gebiet  $CD$  ist die Schicht zerbrochen, also nicht mehr streng monomolekular, es haben sich mehrere Schichten übereinandergeschoben. Dies ließ sich unmittelbar mit dem Ultramikroskop z. B. an Filmen aus Palmitinsäure erkennen<sup>1</sup>.

Der scharf ausgeprägte, durch das  $\omega_1$  gekennzeichnete Zustand, den man als den *kondensierten* bezeichnet, ließ sich noch genauer beschreiben, als man das Verhalten verschiedener organischer Stoffe verglich. Es stellte sich heraus, daß Stoffe mit sehr verschiedenem Molar-

gewicht und verschiedener Kettenlänge so gut wie die gleiche Kurve ergaben und daß sie praktisch den gleichen  $\omega_1$ -Wert hatten. Die nachstehende Tabelle, den ersten Messungen LANGMUIRS entnommen, zeigt dies Verhalten.

Stoff	Formel	$\omega_1$ in $\text{Å}^2$
Myrizylalkohol . . .	$\text{C}_{30}\text{H}_{62}\text{CH}$	27
Palmitinsäure . . .	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$	21
Stearinsäure . . .	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$	22
Cerotinsäure . . .	$\text{C}_{25}\text{H}_{51}\text{COOH}$	25
Cetylpalmitat . . .	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOC}_{16}\text{H}_{33}$	23

Freilich haben alle Stoffe der Tabelle einen gemeinsamen Zug: sie sind alle polar gebaut, sie haben ein ausgesprochen hydrophiles Ende, wie die OH-Gruppe der

Alkohole, die COOH-Gruppe der Säuren, und ein hydrophobes Ende, die  $\text{CH}_3$ -Gruppe. Dies führte LANGMUIR zu folgender Auffassung: Die dichtgedrängten Moleküle sind in der Schicht geordnet; die hydrophile Gruppe ist dem Wasser zugekehrt, die hydrophobe  $\text{CH}_3$ -Gruppe ragt nach außen. Da diese bei allen Stoffen gleich ist, so erklärt sich daraus zwanglos, daß sie trotz verschiedener Konstitution und verschiedener Kettenlänge praktisch die gleiche Fläche  $\omega_1$  in der Schicht einnehmen.

<sup>1</sup> Siehe ZOCHER u. STIEBEL: Z. physik. Chem. Abt. A 147, 401 (1930).

3. Durch diese Versuche war ein Zweifaches gewonnen. Einmal darf man nach solchen Erfahrungen die Möglichkeit einer Orientierung der Moleküle in Grenzschichten stets in Rechnung setzen. Dann hat man in der LANGMUIRSchen Waage einen Apparat, der den Zustand in einem zweidimensionalen Raum quantitativ zu untersuchen erlaubt. Für das Erforschen des kondensierten Zustandes genügt meist eine Anordnung, wie sie oben beschrieben wurde, bei der man also eine Genauigkeit von etwa  $0,5 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$  erreichen kann. Will man aber Kurven nach Art der Kurve in Abb. 3 in ihrem ganzen Verlauf verfolgen, insbesondere also auch in dem Gebiet  $A B$ , so muß man den LANGMUIRSchen Apparat erheblich verfeinern, damit man noch bis zu Werten von  $0,01 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$  hinunter messen kann. N. K. ADAM<sup>1</sup>, der vor allem neben RIDEAL<sup>2</sup>, A. MARCELIN<sup>3</sup>, LABROUSTE<sup>4</sup> die von LANGMUIR begonnene Arbeit weitergeführt hat, erreichte dies durch zwei Maßnahmen: Das Aufblasen der Luft auf die Lücken  $D$  erwies sich als ein zu grobes Mittel; viel besser ist es, möglichst dünne, etwa  $0,003$  mm starke, 2—3 mm breite Platinbänder ganz locker zwischen der beweglichen Schranke  $B$  und den Wänden des Troges zu befestigen; ferner übt er die Gegenkraft mittels eines feinen, tordierten Drahtes aus.

Wie so oft beim gründlichen Erforschen einer neuen Erscheinung erwies sie sich als sehr viel mannigfaltiger, als man irgend vorausgesehen hatte. Es seien in dem Folgenden die verschiedenen charakteristischen Fälle besprochen; dabei handelt es sich zunächst stets um hochmolekulare, in Wasser und wäßrigen Lösungen praktisch unlösliche Stoffe.

Zuerst sei das Verhalten im kondensierten Zustand durch einige weitere Einzelheiten ergänzt. Genauere Messungen von ADAM ergaben bei einer größeren Reihe von Stoffen bei dichtester Packung ein  $\omega_1 = 21 \text{ \AA}^2$  ( $= 21 \cdot 10^{-16}$  qcm). Es waren einmal die gesättigten

<sup>1</sup> ADAM, N. K.: Proc. Roy. Soc. Lond. A **99**, 336 (1921); **101**, 452, 516 (1922); **103**, 676, 687 (1923); **119**, 628 (1928). ADAM und DYER: Proc. Roy. Soc. Lond. **106**, 694 (1924). ADAM und JESSOP: Proc. Roy. Soc. Lond. **110**, 423 (1926); **112**, 362, 376 (1926); **120**, 473 (1928). ADAM, BERRY und TURNER: Proc. Roy. Soc. Lond. **117**, 532 (1928). ADAM und ROSENHEIM: Proc. Roy. Soc. Lond. **126**, 25 (1929). ADAM: Kolloid-Z. **57**, 125 (1931); **61**, 168 (1932). Dann die zusammenfassende Darstellung ADAMS: The Physics and Chemistry of Surfaces. Oxford 1930.

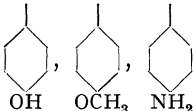
<sup>2</sup> SCHOFIELD und RIDEAL: Proc. Roy. Soc. Lond. A **109**, 57 (1925); **110**, 167 (1926). CARY und RIDEAL: Proc. Roy. Soc. Lond. **109**, 201, 318, 331 (1925). MOUQUIN und RIDEAL: Proc. Roy. Soc. Lond. **114**, 690 (1927). LYONS und RIDEAL: Proc. Roy. Soc. Lond. **124**, 322, 333, 344 (1929). GOARD und RIDEAL: J. chem. Soc. Lond. **14**, 780, 1668 (1925). Als zusammenfassende Darstellung: RIDEAL, An Introduction to Surface Chemistry. Cambridge 1926.

<sup>3</sup> MARCELIN, A.: Ann. Physique (9) **1**, 19 (1914); (10) **4**, 459 (1925).

<sup>4</sup> Ann. Physique (9) **14**, 164 (1920).

Fettsäuren, und zwar war bei Zimmertemperatur die Säure mit der kürzesten Kette, die diesen Wert noch ergab, die Tridezylsäure  $C_{12}H_{25}COOH$ ; als Beispiel einer Säure mit sehr langer Kette, die bei einfachem Kurvenverlauf wie in Abb. 3 den gleichen  $\omega_1$ -Wert hatte, sei die Carnaubasäure,  $C_{23}H_{47}COOH$  erwähnt. Dann hochmolekulare Amide — mit der Endgruppe, dem „Kopf“ —  $CONH_2$  — Methylketone — Kopf- $COH_3$  — und zweibasische Ester mit der Gruppe  $COOC_2H_5$  an beiden Enden. Auch die Ketten der Triglyceride sind so dicht gedrängt, daß auf die einzelne Kette ein  $\omega_1 = 21 \text{ \AA}^2$  entfällt<sup>1</sup>.

Bei vielen anderen Stoffen ist der Verlauf der Kurve sehr ähnlich, nur ist der Wert des  $\omega_1$  verschieden, wobei die Kurve ebenso steil ansteigen mag, wie in Abb. 3 oder auch merklich flacher. Als Beispiele seien angeführt: die Nitrile — Kopf- $C \equiv N$  — mit einem  $\omega_1 = 28 \text{ \AA}^2$ , die Phenole und andere p-substituierte Benzolabkömmlinge — mit den Köpfen

 — mit einem  $\omega_1 = 24 \text{ \AA}^2$ .

Cholesterin und einige seiner einfachen Abkömmlinge gehören auch zu dieser Gruppe<sup>2</sup>; sie haben den großen  $\omega_1$ -Wert von  $41 \text{ \AA}^2$ .

Es ist nach ADAM<sup>3</sup> wahrscheinlich, daß bei der engsten Packung von  $21 \text{ \AA}^2$  die Ketten möglichst dicht gepackt sind, unabhängig von der Größe der Köpfe, während bei den höheren  $\omega_1$ -Werten, wie sie zuletzt erörtert wurden, die Größe der Köpfe keine engere Packung gestattet; in diesem letzten Falle hatte man also möglichst dicht gepackte Köpfe. RIDEAL<sup>4</sup> zieht es vor, mit einer verschiedenen Neigung der Ketten zu rechnen und mit der Möglichkeit, daß sie sich auf verschiedene Weise ineinander schachteln können.

In vielen Fällen wird beim Zusammendrücken nicht ohne weiteres der dichteste kondensierte Zustand erreicht, sondern man kann mehrere Zustände dieser Art von verschiedenem Verdichtungsgrad unterscheiden. Als Beispiel findet sich in Abb. 4 das Verhalten der Isoölsäure, die auf verdünnter Salzsäurelösung einen Film gebildet

<sup>1</sup> Ein Stoff, bei dem vier Ketten aneinander gedrängt sein können, ist das Tetra-

palmitat des Pentaerythrits  $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{OCOC}_{15}\text{H}_{31} \\ \text{CH}_2\text{OCOC}_{15}\text{H}_{31} \\ \text{CH}_2\text{OCOC}_{15}\text{H}_{31} \\ \text{CH}_2\text{OCOC}_{15}\text{H}_{31} \end{matrix}$ . Bei ihm zeigt die *S-w*-Kurve einen

steileren Anstieg schon bei  $100 \text{ \AA}^2$ ; erst bei einer Kompression von etwa  $20 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$  sind die Kurven noch steiler und man kann auf einen  $\omega_1$ -Wert von  $80 \text{ \AA}^2$  extrapolieren, der dem vierfachen Wert der dichtesten Packung entsprechen würde (ADAM und DYER: loc. cit. S. 87).

<sup>2</sup> ADAM und ROSENHEIM: loc. cit. S. 87.

<sup>3</sup> Siehe z. B. ADAM, BERRY und TURNER: Proc. Roy. Soc. Lond. A **117**, 536 (1928).

<sup>4</sup> LYONS und RIDEAL: Proc. Roy. Soc. Lond. A **124**, 333 (1929).

hat. Das Gebiet dichtester Packung  $BC$  entspricht wieder einem  $\omega_1 = 21 \text{ \AA}^2$ . Außerdem hat man ein gerades Stück  $B'B$  von größerer Kompressibilität, das einen Flächenbedarf des Moleküls von  $29 \text{ \AA}^2$  ergeben würde. Man nimmt an, daß letzterer zunächst einer engen Packung der Köpfe entspricht, während bei höheren Drucken diese sich doch so anordnen können, daß die Ketten die engste Packung annehmen. Ähnlich verhalten sich Ester und Alkohole. Bei den Estern hat man außer dem  $\omega_1$ -Wert der dichtesten Packung noch einen zweiten von etwas über  $22 \text{ \AA}^2$ ; beim Cetylalkohol ebenfalls einen zweiten von etwas weniger als  $22 \text{ \AA}^2$ .

Das Verhalten beim Zusammenpressen ist stark von äußeren Einflüssen abhängig. So findet man bei gesättigten Fettsäuren, daß sie auf destilliertem Wasser, falls es nicht ganz frisch eingefüllt wurde<sup>1</sup>, glatt

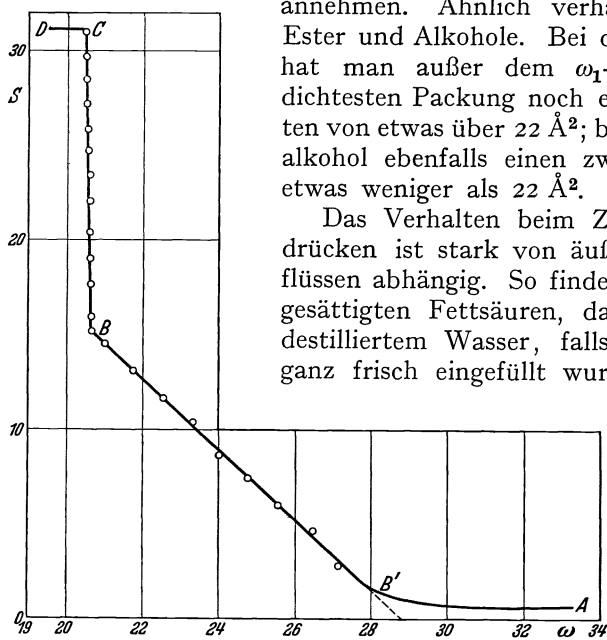


Abb. 4. Verwickeltere Form der  $S$ - $\omega$ -Kurve.

eine Kurve nach Abb. 3 geben, auf verdünnten Salzsäurelösungen dagegen eine nach Abb. 4. Es ist dies noch schwer zu erklären<sup>2</sup>. LYONS und RIDEAL<sup>3</sup> nehmen an, daß in Wasser die Säuren, weil etwas dissoziiert, mit den Köpfen tiefer in das Wasser hineinragen, und daß man deshalb die dichteste Packung der Ketten beobachtet; auf der Säure dagegen sei die Dissoziation zurückgedrängt, die Moleküle ragen weniger tief hinein, und man hat zunächst beim Zusammenpressen nur eine dichte Packung der Köpfe.

Um zu entscheiden, ob die Filme flüssig oder fest sind, sieht man zu, ob sich feine Stäubchen von Talk u. dgl. durch einen Hauch

<sup>1</sup> Auf frisch eingefültem Wasser treten noch ungeklärte Hysteresiserscheinungen auf; ADAM: Proc. Roy. Soc. Lond. A **101**, 466 (1922).

<sup>2</sup> LANGMUIR: loc. cit. S. 92. ADAM: Proc. Roy. Soc. Lond. A **99**, 336 (1921); **101**, 452 (1912). HARTRIDGE und PETERS: Proc. Roy. Soc. Lond. A **101**, 348 (1922). GORTER und GREDEL: Proc. Acad. Amsterd. **29**, 1262 (1926). EGNÉR und HÄGG: Philos. Mag. (7) **4**, 667 (1927).

<sup>3</sup> Proc. Roy. Soc. Lond. A **124**, 322, 333, 344 (1929).

leicht bewegen lassen oder nicht. Man kann auch mit VOLMER und Frl. KESSLER<sup>1</sup> prüfen, ob feine Eisenteilchen glatt einem Magneten folgen oder nicht. Während von einigen Forschern angegeben wird, die Entscheidung über diese Frage sei leicht zu treffen, und der Schmelzpunkt eines festen Filmes sei praktisch gleich dem des festen Stoffes in Masse<sup>2</sup>, stimmen andere (z. B. ZOCHER und STIEBEL<sup>3</sup>) dem nicht unbedingt zu: In vielen Fällen sei nicht leicht festzustellen, ob die Schicht wirklich fest sei oder sich nur wie eine weiche plastische Masse verhalte. Vielleicht macht sich hier der Umstand geltend, daß diese Schichten solchen einer mesomorphen Phase ähnlich sind (s. SCHOFIELD und RIDEAL<sup>4</sup>, ZOCHER und STIEBEL), d. h. die Moleküle sind in den festen Filmen nicht so streng geordnet, wie in einem äußerst dünnen Kristallblatt, sondern sie stehen regelloser nebeneinander.

Bisweilen ist eine allotrope Umwandlung mit einer charakteristischen Änderung des  $\omega_1$ -Wertes verbunden<sup>5</sup>. So hat das Octadecylacetamid  $C_8H_{17}NHCOC_2H_5$  unterhalb  $17^\circ$  den Normalwert für dichte Packung von  $21 \text{ \AA}^2$ ; die Schicht ist wenig kompressibel und erweist sich nach der Talkprobe als fest. Oberhalb dieser Temperatur ist  $\omega_1 = 24 \text{ \AA}^2$ ; der Film ist viel kompressibler und erweist sich als flüssig. Ebenso verhält sich das Hexadecylacetamid, nur liegt der Umwandlungspunkt bei  $9^\circ$ . Bei hochmolekularen Harnstoffderivaten, z. B. dem Eikosylharnstoff  $C_{20}H_{41}NHCONH_2$  beobachtete man einen umgekehrten Fall: bei niedrigen Temperaturen, etwa  $25^\circ$ , einen  $\omega_1$ -Wert von  $26 \text{ \AA}^2$ , bei  $35^\circ$  den normalen Wert von  $21 \text{ \AA}^2$  für dichte Packung. Zwischen  $30^\circ$  und  $35^\circ$  eine Umwandlungstemperatur und starke Hysteresiserscheinung. Bei ähnlichen Harnstoffen mit kürzerer Kette sinkt die Übergangstemperatur mit der Kettenlänge. Die Filme sind bei höherer wie bei niedriger Temperatur wenig kompressibel. ADAM erklärt dies Verhalten damit, daß ein sperrig gebauter Kopf beim Erwärmen deformierbar wird und dann die dichteste Packung der Ketten gestattet.

Fälle von Hysteresis sind sonst bei diesen Erscheinungen selten; die Kurven lassen sich meist beim Zusammendrücken wie beim Wiederausdehnen glatt und umkehrbar durchlaufen. Ein auffallender Fall von Hysteresis wurde beim Dodecylphenol  $C_{12}H_{25}C_6H_4OH$  beschrieben<sup>6</sup>: Beim Komprimieren steigt  $S$  stark an und fällt erst im Laufe von Minuten auf einen niedrigeren Wert; beim Vergrößern der Fläche sinkt  $S$  sehr stark und steigt dann erst zum Endwert an.

<sup>1</sup> Zit. von CASSEL: Erg. exakt. Naturwiss. **6**, 114 (1927).

<sup>2</sup> Siehe z. B. VOLMER u. Frl. KESSLER: loc. cit. unter<sup>1</sup>.

<sup>3</sup> Loc. cit. S. 86.

<sup>4</sup> Proc. Roy. Soc. Lond. A **110**, 176 (1926).

<sup>5</sup> ADAM: Proc. Roy. Soc. Lond. A **101**, 452 (1922); **103**, 487 (1923). ADAM und DYER: Proc. Roy. Soc. Lond. A **106**, 694 (1924).

<sup>6</sup> ADAM, BERRY und TURNER: loc. cit. S. 87; siehe auch den Fall des Hydrolecithins [ADAM und JESSOP: Proc. Roy. Soc. Lond. A **112**, 368 (1926)].

4. Ein zweiter klarer Grenzfall wird erreicht, wenn man der verunreinigten Schicht eine möglichst große Oberfläche zur Verfügung stellt, wenn man sich also in der Kurve der Abb. 3 ganz an das rechte Ende weit über  $A$  hinaus begibt. Messungen in dieser Gegend sind natürlich nur mit der verfeinerten Anordnung möglich, wie sie etwa ADAM benutzt hat. Es stellt sich heraus, daß sich für das Verhalten der Moleküle in einer solchen Fläche eine überraschend einfache Gesetzmäßigkeit ergibt. Ist die Fläche groß genug, so kann man annehmen, daß sich die organischen Moleküle unabhängig voneinander bewegen können. Wie schon bemerkt, läßt sich der Ausdehnungsdruck, den man auf eine bewegliche Schranke ausübt, als einen osmotischen Druck an einer halbdurchlässigen Wand auffassen, der sich in einem zweidimensionalen Raume betätigt. Für den Zusammenhang zwischen der molaren Flächenbelegung  $\Omega$  und dem Ausdehnungsdruck  $S$  ergibt sich nun eine Beziehung, die völlig den Gesetzen idealer Gase bzw. den VAN 't HOFFSchen Gesetzen für verdünnte Lösungen entspricht. Es ist

$$S\Omega = RT. \quad (1)$$

Hier ist  $\Omega$ , wie gesagt, die von einem Mol des organischen Stoffes eingenommene Fläche,  $R$  und  $T$  haben die bekannte Bedeutung. Diese Gleichung sagt also auch aus, daß die Erniedrigung der Oberflächenspannung durch den organischen Stoff seiner Konzentration proportional ist<sup>1</sup>. Rechnet man, wie stets,  $S$  in  $\frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$ ,  $\Omega$  aber nicht je Mol, sondern wie bisher je Molekül in  $\text{Å}^2$ , so muß  $S \cdot \omega$  bei Zimmertemperatur einen Wert von 400 Erg annehmen.

ADAM<sup>2</sup> hat Fälle gefunden, in denen diese *zweidimensionale Gasgleichung* sehr nahe erfüllt ist. Es war dies namentlich bei einigen Estern zweibasischer Säuren der Fall wie  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOC}_2\text{H}_5$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOC}_2\text{H}_5$ . Bei kleinen Ausdehnungsdrucken

<sup>1</sup> I. TRAUBE [Liebigs Ann. **265**, 27 (1891)] hat diese Beziehung schon für echt gelöste, kapillaraktive, organische Stoffe gefunden und ihre Ähnlichkeit mit dem BOYLESchen Gesetz erkannt. DEVAUX (A. R. Smithson. Instn. **1913**, 273) betont die Möglichkeit, daß man die Kraftwirkungen zwischen Molekülen durch die Untersuchung dünner Ölschichten unlöslicher Stoffe erforschen könne. LANGMUIR [J. Amer. chem. Soc. **39**, 1883 (1917)] hat Gleichung (1) zuerst abgeleitet und an Adsorptionsschichten echt gelöster Stoffe geprüft. Bezüglich der Gültigkeit der Gleichung auch für Filme unlöslicher Stoffe siehe ADAM und JESSOP: Proc. Roy. Soc. Lond. A **110**, 424 (1926).

<sup>2</sup> ADAM und JESSOP: Proc. Roy. Soc. Lond. A **112**, 376 (1926). Messungen von A. MARCELIN [Ann. Physique (10) **4**, 496 (1925)] und von DELAPLACE [C. R. Acad. Sci. Paris **180**, 2024 (1925) und J. Physique Radium **9**, 111 (1928)] hatten den Anschein erweckt, als stimme zwar Gleichung (1), aber als sei  $R$  viel kleiner als die Gaskonstante. Dies beruht aber nach ADAM u. JESSOP [Nature, Lond. **117**, 484 (1926)] darauf, daß die Versuchsanordnung für derartige Versuche nicht genau genug war. Neue Versuche von GUASTALLA [C. R. Acad. Sci. Paris **189**, 241 (1929)] ergeben auch den richtigen  $R$ -Wert. DELAPLACE bestätigt übrigens, wenn auch für einen nicht sehr großen Temperaturbereich, daß  $S\Omega$  der absoluten Temperatur proportional ist.

unter etwa  $0,3 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$  nähert sich  $S \omega$  bis auf 10% dem Wert von 400. Daß diese Stoffe so weitgehend dem Gesetz gehorchen, hat wohl folgenden Grund: Beide Enden sind hydrophil und die Moleküle liegen deshalb, wenn voneinander gesondert, flach in der Oberfläche<sup>1</sup>; dann sind sie ziemlich klein, nehmen also keine allzu große Fläche ein. Gilt Gleichung (1), so hat die  $S\omega$ -Kurve, der  $p$ - $v$ -Kurve der idealen Gase entsprechend, die Gestalt einer Hyperbel.

Noch deutlicher wird die Ähnlichkeit mit dem Verhalten der Gase, wenn man die Abhängigkeit des  $S \omega$  vom  $S$  verfolgt. Sie gleicht wieder weitgehend der des  $p v$  vom  $p$  bei Gasen, d. h. entsprechend der VAN DER WAALSSchen Gleichung macht sich bei wachsender Komprimierung zunächst die Anziehung zwischen den Molekülen geltend, dann aber noch stärker die von ihnen selbst eingenommene Fläche; man hat also erst bei wachsendem  $S$  eine Abnahme des  $S \omega$ , also eine Wirkung der anziehenden Kraft, dann aber eine starke Zunahme, weil sich beim Zusammendrängen der Moleküle immer mehr die Korrektur für die wirklich von ihnen eingenommene Fläche  $\beta$  bemerkbar macht. Bei mittleren  $S$ -Werten gilt vielfach die Gleichung

$$S(\Omega - \beta) = R T. \quad (2)$$

Von anderen Stoffen nähern sich z. B. auch die Fettsäuren — auf verdünnter Salzsäure ausgebreitet — und ihr Äthylester — auf Wasser ausgebreitet — bei kleinen  $S$ -Werten dem idealen Verhalten<sup>2</sup>. Gleichung (2) bewährt sich ferner für das Verhalten von Benzophenon, das auf einer Quecksilberoberfläche adsorbiert ist<sup>3</sup>. Es wurde bei diesen Versuchen das  $S$  nicht unmittelbar gemessen, sondern die Oberflächenspannung der reinen und der mit Benzophenon verunreinigten Oberfläche, also  $\sigma_M$  und  $\sigma_L$ . Die von den organischen Molekülen in der Oberfläche eingenommene Fläche ergab sich aus der adsorbierten Menge. Diese wurde unmittelbar gemessen, indem man mit Hilfe einer Mikrowaage den Gewichtsverlust eines Benzophenonkristalls bestimmte, der mit der Quecksilberfläche in Berührung gewesen war.

Die in all den letzterwähnten Überlegungen steckende Voraussetzung, daß sich die adsorbierten Moleküle in diesen Fällen frei auf der Oberfläche bewegen können, ließ sich durch folgende Erfahrungen bestätigen. Bringt man einen Kristall, oder noch besser, eine Schicht feiner Kristalle eines hochmolekularen, kapillaraktiven Stoffes in die Wasseroberfläche, so läßt sich die Ausbreitung dieses Stoffes daran

<sup>1</sup> Freilich bleibt es dann um so merkwürdiger, daß diese Stoffe in kondensiertem Zustand den  $\omega_1$ -Wert der dichtesten Packung von  $21 \text{ \AA}^2$  ergeben. Die Anziehung zwischen den Ketten muß sehr groß sein und die Verwandtschaft des anderen hydrophilen Endes zum Wasser völlig überwiegen.

<sup>2</sup> ADAM und JESSOP: Proc. Roy. Soc. Lond. A **110**, 423 (1926).

<sup>3</sup> VOLMER und MAHNERT: Z. physik. Chem. **115**, 239 (1925).



erkennen, daß Talkstäubchen fortgedrängt werden<sup>1</sup>. Man kann die Geschwindigkeit der Ausbreitung durch eine Gleichung

$$\frac{dS_t}{dt} = k(S_\infty - S_t) \quad (3)$$

wiedergeben, in der  $S_\infty$  den schließlich erreichten,  $S_t$  den zur Zeit  $t$  herrschenden Ausdehnungsdruck bedeutet<sup>2</sup>. Auch die eben berührte Beobachtung von VOLMER und MAHNERT, daß ein Benzophenonkristall, in eine Quecksilberoberfläche getaucht, viel mehr an Gewicht verliert, als er durch Verdampfen verlieren würde, ist nicht anders zu erklären, als daß sich der organische Stoff in der Oberfläche ausbreitet, um dort eine Adsorptionsschicht zu bilden<sup>3</sup>.

5. Sehr mannigfaltig, zum Teil noch schwer erklärbar, ist das Verhalten der Filme zwischen den beiden Grenzfällen des idealen gasförmigen Zustandes und des kondensierten.

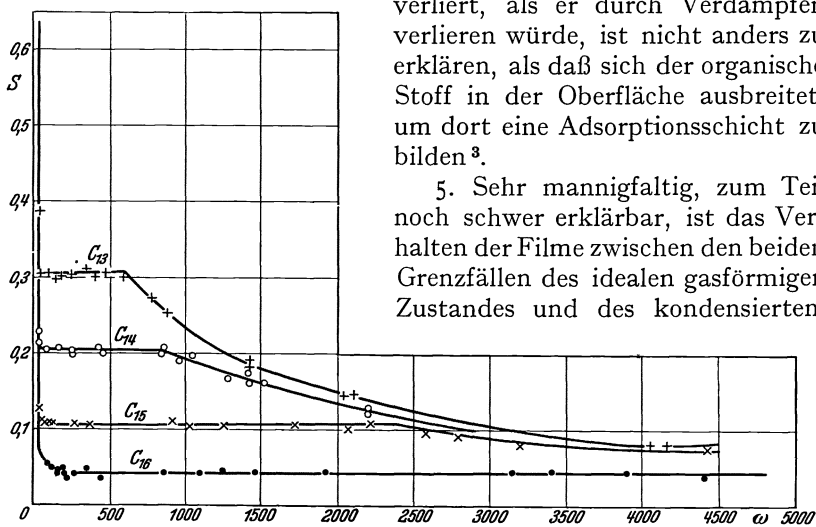


Abb. 5. Abhängigkeit des zweidimensionalen Dampfdrucks von der Kettenlänge.

Durchsichtig ist das Verhalten für viele Stoffe bei niedriger Temperatur. Läßt man den kondensierten Film durch Vergrößern der Schicht zerfallen, so findet man gewöhnlich über einen größeren Bereich von  $\omega$ -Werten ein konstantes  $S$ . Erst bei noch viel größeren  $\omega$ -Werten nimmt  $S$  wieder ab, und zwar so, als wäre dies letzte Stück das Ende einer hyperbolischen  $S$ - $\omega$ -Kurve. Ein solches Verhalten ist gut erklärbar: Sobald man der kondensierten Schicht mehr Fläche

<sup>1</sup> CARY und RIDEAL: Proc. Roy. Soc. Lond. A **109**, 301 (1925). ADAM und JESSOP: Proc. Roy. Soc. Lond. A **110**, 441 (1926).

<sup>2</sup> Bei der Ausbreitung flüssiger Stoffe auf Wasser handelt es sich dagegen um einen hydrodynamischen Vorgang; die sich ausbreitende Flüssigkeit nimmt die angrenzende Flüssigkeit mit [BRINKMAN und v. SZENT-GYÖRGI: Biochem. Z. **139**, 274 (1923). CARY und RIDEAL: loc. cit. siehe S. 87. LANDT und VOLMER: Z. physik. Chem. **122**, 398 (1926)].

<sup>3</sup> Daß sich Benzophenonmoleküle auch über feste Grenzflächen, etwa über die eines Benzophenonkristalls oder über solche aus Glas, bewegen können, wurde gleichfalls unmittelbar nachgewiesen [VOLMER und ADHIKARI: Z. Physik. **35**, 170, 722 (1925); Z. physik. Chem. **119**, 46 (1926). CASSEL: Erg. exakt. Naturwiss. **6**, 104 (1927). MOLL: Z. physik. Chem. **136**, 183 (1928)].

gibt, als die Moleküle dicht gepackt einnehmen können, verdampfen sie in einen zweidimensionalen Raum hinein, und zwar mit einem bei konstanter Temperatur konstanten Dampfdruck<sup>1</sup>. Dieser *zweidimensionale Dampfdruck* bleibt konstant, solange noch Reste, Inseln der kondensierten Schicht, auf der Oberfläche vorhanden sind. Erst wenn diese völlig verdampft sind, kann  $S$  weiter abnehmen. Es steht im vorzüglichen Einklang mit dieser Auffassung, daß der zweidimensionale Dampfdruck mit steigender Kettenlänge sinkt, während der

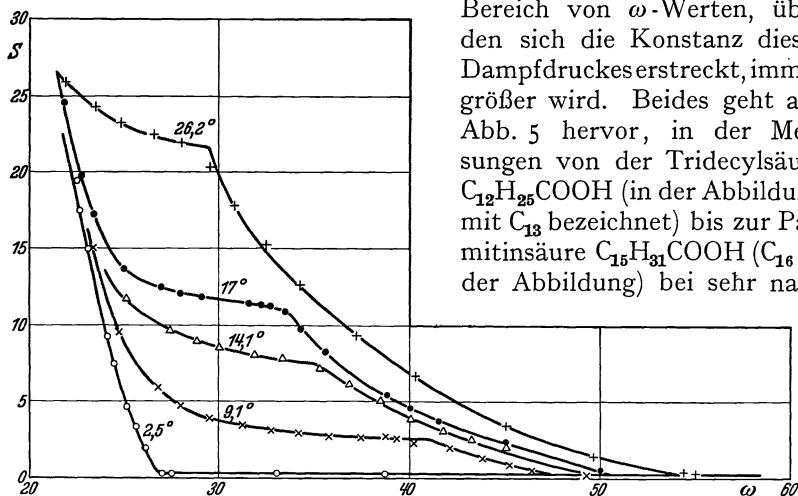


Abb. 6.  $S$ - $\omega$ -Kurven eines Stoffes mit flüssig ausgedehnter Schicht.

Bereich von  $\omega$ -Werten, über den sich die Konstanz dieses Dampfdruckes erstreckt, immer größer wird. Beides geht aus Abb. 5 hervor, in der Messungen von der Tridecylsäure  $C_{12}H_{25}COOH$  (in der Abbildung mit  $C_{13}$  bezeichnet) bis zur Palmitinsäure  $C_{15}H_{31}COOH$  ( $C_{16}$  in der Abbildung) bei sehr nahe

gleichen Temperaturen —  $14,5^\circ$  für die drei ersten Säuren,  $12^\circ$  für die Palmitinsäure — eingezeichnet sind. Der zweidimensionale Dampfdruck sinkt von  $0,3 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$  bei der Tridecylsäure auf  $0,04$  bei der Palmitinsäure.

Aber bei vielen Stoffen bereits bei Zimmertemperatur, bei einer noch größeren Anzahl, wenn man die Temperatur steigert, findet man ein anderes, nicht leicht verständliches Verhalten<sup>2</sup>. Beim Ausdehnen geht der kondensierte Zustand nicht unmittelbar in den der zweidimensionalen Verdampfung über, sondern man beobachtet folgenden Verlauf: Auf den starken Abfall des  $S$  im kondensierten Gebiet folgt über einen kleineren Bereich von  $\omega$ -Werten ein flacher Abfall, dann aber erneut ein stärkerer Abfall des  $S$  über einen ziemlich schmalen Bereich von  $\omega$ -Werten, und erst daran schließt sich das Gebiet des konstanten zweidimensionalen Dampfdruckes. Abb. 6

<sup>1</sup> ADAM und JESSOP: Proc. Roy. Soc. Lond. A **110**, 423 (1926).

<sup>2</sup> LABROUSTE: Loc. cit. S. 87. ADAM: Proc. Roy. Soc. Lond. A **101**, 516 (1922). ADAM und JESSOP: Proc. Roy. Soc. Lond. A **112**, 362, 376 (1926). ADAM, BERRY und TURNER: Loc. cit. S. 87.

zeigt, wie ein solches Verhalten bei der auf saurer Lösung ausgebreiteten Myristinsäure  $C_{13}H_{27}COCH$  beim Ansteigen der Temperatur auftritt. Man hat also noch ein zweites Gebiet geringer Kompressibilität des Filmes, und zwar, auf den Ausdehnungsdruck  $\omega_2$  extrapoliert, bei einem  $\omega_2$  von etwa  $48 \text{ \AA}^2$ . Bei diesem Wert liegt das  $\omega_2$  auch bei vielen anderen Stoffen, wie den Alkoholen, Nitrilen, Amiden u. a.; bei den Phenolen hat es einen Wert von  $39 \text{ \AA}^2$ . Man bezeichnet dieses Gebiet als das der *flüssig ausgedehnten* Schicht (liquid expanded films). — Das anomale Verhalten, das LANGMUIR<sup>1</sup> bei der Ölsäure fand, beruht übrigens darauf, daß sie schon bei Zimmertemperatur solche flüssig ausgedehnten Schichten gibt.

Über die Erklärung dieser Erscheinung ist man sich nicht einig<sup>2</sup>. Während die kondensierten Filme sowohl fest als auch flüssig sein können, scheinen die flüssig gedehnten stets flüssig zu sein. Ihre Fläche ist kleiner als sie sein müßte, wenn die Moleküle flach ausgebreitet aneinander lägen; aber natürlich erheblich größer, als wenn sie praktisch senkrecht stehend zusammengedrängt sind wie im kondensierten Zustand. Sie scheinen also irgendwie schräg zueinander gestellt zu sein. ADAM möchte annehmen, daß sich bei steigender Temperatur der kondensierte Film allmählich lockert, daß aber die Köpfe stärker zusammenhängen als die Ketten, so daß sich letztere in lebhafter thermischer Bewegung um die Köpfe spreizen. Dies würde bedingen, daß die flüssig gedehnten Filme aus Molekülgruppen beständen, die eine größere Fläche einnehmen als die Moleküle im kondensierten Film. Überraschend bleibt, daß die von einer Gruppe eingenommene Fläche eine so wenig wechselnde Größe hat, daß also die  $\omega_2$ -Werte so gut gekennzeichnet und wenig veränderlich sind.

Von diesen flüssig gedehnten Schichten unterscheidet ADAM<sup>3</sup> noch *dampfförmig gedehnte* (vapour expanded films). Bei diesen geht der gedehnte Zustand sofort in den gewöhnlichen gasförmigen über, ohne daß dazwischen ein Gebiet des konstanten zweidimensionalen Dampfdruckes auftritt. Ein solches Verhalten findet sich z. B. bei manchen Estern, wie dem Äthylpalmitat.

Auch alle diese Erscheinungen sind in ausgesprochenem Maße gegen äußere Eingriffe empfindlich. So verwandelt sich der flüssig gedehnte Film, den die Ölsäure, auf verdünnten Säurelösungen ausgebreitet, bildet, in einen fast normalen gasförmigen, wenn man Permanganat in der wäßrigen Flüssigkeit löst<sup>4</sup>. Dies ist wohl

<sup>1</sup> J. Amer. chem. Soc. **39**, 1868 (1917). Er fand bei der Ölsäure statt des  $\omega_1$ -Werts der Tabelle I den viel größeren Wert von  $46 \text{ \AA}^2$  und deutete dies damit, daß sich auch die Doppelbindung als hydrophile Gruppe dem Wasser zukehrt, wodurch der Flächenbedarf der Moleküle vergrößert würde.

<sup>2</sup> Siehe hierzu auch LANGMUIR: Colloid. Sym. Monogr. **3**, 70 (1925). CARY und RIDEAL: Proc. Roy. Soc. Lond. A **109**, 326 (1925).

<sup>3</sup> ADAM und JESSOP: Proc. Roy. Soc. Lond. A **112**, 362 (1926).

<sup>4</sup> ADAM und JESSOP: Proc. Roy. Soc. Lond. A **112**, 371 (1926).

folgendermaßen zu erklären: Die chemische Wechselwirkung des Permanganates mit der Doppelbindung der Ölsäure bedingt, daß die Ölsäuremoleküle nicht halb aufgerichtet bleiben, sondern flach auf der Oberfläche ausgebreitet werden, was ja für das Entstehen der gasförmigen Filme vorteilhaft ist. Umgekehrt beobachtet man, daß, wenn man den Fettsäuren unter Bedingungen, unter denen sie sonst flüssig gedehnte Filme geben, einen genügenden Anteil Cholesterin zusetzt, die Schichten kondensiert bleiben<sup>1</sup>. Anscheinend verhindern die starren aufgerichteten Cholesterinmoleküle die beginnende Auflockerung des kondensierten Fettsäurefilmes.

### Kapillarchemische Ergebnisse an Schichten löslicher Stoffe.

6. Bisher war immer nur von organischen Stoffen die Rede, die im Wasser praktisch unlöslich oder mindestens sehr schwer löslich waren. Man kann nun viele der beschriebenen Erscheinungen auch an niedrig molekularen, echt gelösten organischen Stoffen, die mit Wasser kapillaraktive Lösungen geben, nachweisen und untersuchen. Dies hat schon LANGMUIR<sup>2</sup> in seiner grundlegenden Arbeit getan. Es handelt sich dabei um Eigenschaften der Schichten, die durch Adsorption der organischen Moleküle an der Grenze gegen die Gasphase entstehen. Dabei ist man im allgemeinen nicht in der Lage, die fraglichen Größen unmittelbar zu messen. Man schließt auf sie aus dem Verhalten der Oberflächenspannung der kapillaraktiven Lösung. Dies gelingt auf Grund der bekannten Gleichung von GIBBS, die bei Gültigkeit der VAN t'HOFFSchen Gesetze für verdünnte Lösungen lautet:

$$a = - \frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}. \quad (4)$$

Hier ist  $a$  die auf den Quadratcentimeter der Grenzfläche kommende adsorbierte Menge,  $c$  die Gleichgewichtskonzentration in der Lösung. Diese Gleichung ergibt sich als eine thermodynamische Folgerung. Es erwies sich als nicht leicht, sie experimentell zu bestätigen, weil es schwierig ist, an der Grenzfläche flüssig-gasförmig die Größe  $a$  zu messen: Die je Quadratcentimeter adsorbierte Menge ist sehr klein, und es ist keine einfache Aufgabe, die Grenzfläche eindeutig von der übrigen Flüssigkeit zu trennen und sie genügend groß zu machen. McBAIN<sup>3</sup> versuchte es in der Weise, daß er gewissermaßen wie mit einem Mikrotom die äußerste Flüssigkeitshaut wegschnitt und diese analysierte: Man ließ ein Messer gerade unterhalb der Oberfläche über eine kapillaraktive Lösung verschiedener Stoffe (Capronsäure,

<sup>1</sup> LEATHES: J. of Physiol. **58**, Nr 2/3 VI (1923).

<sup>2</sup> Loc. cit. S. 82.

<sup>3</sup> McBAIN, J. W. und C. W. HUMPHREYS: J. phys. Chem. **36**, 300 (1932).

Phenol, p-Toluidin u. a.), die sich in einem rechteckigen langen Trog befand, hinwegschnellen. Die so gefundenen  $\alpha$ -Werte stimmten mit den von Gleichung (4) geforderten befriedigend überein.

In der Regel hat man nur die Aufgabe, das  $\alpha$  aus Gleichung (4) zu berechnen. Dazu braucht man noch eine Beziehung, die die Abhängigkeit des  $\sigma$  von der Konzentration  $c$  der kapillaraktiven Lösung wiedergibt. Vielfach verwendet man eine von SZYSZKOWSKI<sup>1</sup> gegebene Formel:

$$\Delta = \frac{\sigma_M - \sigma_L}{\sigma_M} = b \ln \left( \frac{c}{c} + 1 \right). \quad (5)$$

In ihr sind  $b$  und  $c$  Konstanten, und zwar ist  $b$  von Stoff zu Stoff meist wenig verschieden, während  $c$  die für die Kapillaraktivität des organischen Stoffes charakteristische Größe ist. Differenziert man (5) und ver-

gleichet  $\frac{d\sigma_L}{dc}$  mit dem gleichen Differentialquotienten  $\frac{d\sigma}{dc}$  in (4), so ergibt sich

$$\alpha = \frac{b\sigma_M}{RT} \cdot \frac{c}{c+c}. \quad (6)$$

Bei großen Konzentrationen läßt sich  $c$  neben  $c$  vernachlässigen und man erhält

$$\alpha_\infty = \frac{b\sigma_M}{RT}, \quad (7)$$

einen Ausdruck, in dem nur konstante Größen vorkommen.

Aus Gleichung (7) würde folgen, daß bei höherer Konzentration an kapillaraktivem Stoff die adsorbierte Menge konstant wird. Man kann es als im Einklang hiermit ansehen, daß die  $\sigma$ - $c$ -Kurve eines kapillaraktiven Stoffes in wäßriger Lösung (s. Abb. 7) bei größeren Konzentrationen ein flaches Stück ( $BC$ ) hat, das man einer Adsorptionssättigung zuschreibt. Aus den Überlegungen, die zu den Gleichungen (6) und (7) führen, wie aus einer weiteren, die hier nicht ausgeführt zu werden braucht, ergibt sich ferner, daß die Szyszkowskische Formel folgende Voraussetzungen hat<sup>2</sup>: Die Adsorptionsschicht muß monomolekular sein; sie kann demgemäß im Grenzfall nur von einer bestimmten Anzahl adsorbierter Moleküle besetzt werden, und es kommt im Gebiet geringer Adsorption mehr auf die Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Molekülen und denen des Lösungsmittels an als auf die Einwirkung der organischen Moleküle in der Adsorptionsschicht aufeinander<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Z. physik. Chem. **64**, 385 (1908).

<sup>2</sup> FRUMKIN: Z. f. reine u. angewandt. Wissensch., Abt. f. physik.-math. u. techn. Wissensch. Bd. I. Odessa 1921. HABER, F.: J. Franklin Inst. **1925**, 437.

<sup>3</sup> Nach FRUMKIN [Z. physik. Chem. **116**, 466 (1925)] beruhen die Abweichungen von der SZYSZKOWSKISCHEN Formel, die bei etwas höher molekularen Stoffen — mit 8 C-Atomen und mehr — auftreten, darauf, daß eine Anziehung zwischen den organischen Molekülen berücksichtigt werden muß.

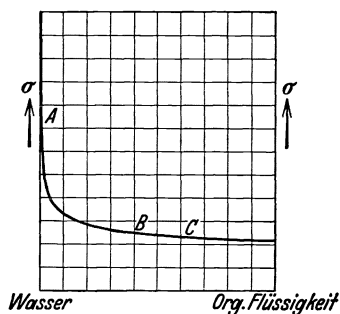


Abb. 7.  $\sigma$ - $c$ -Kurve.

Man hat also Grund, anzunehmen, daß das Gebiet der Adsorptionssättigung dem kondensierten Zustand entspricht. Die dort je Molekül eingenommene Fläche  $\omega'_1$  läßt sich leicht aus  $\alpha_\infty$  berechnen; es ist

$$\omega'_1 = \frac{1}{N \alpha_\infty} = \frac{RT}{N b \sigma_M}, \quad (8)$$

wo  $N$  die LOSCHMIDTSche Zahl bedeutet. Bei den Fettsäuren<sup>1</sup>, die alle praktisch den gleichen Wert von  $b$  haben, ergab sich so ein  $\omega'_1$ -Wert von  $31 \text{ \AA}^2$ . Er ist also deutlich größer als der Wert der dichtesten Packung von  $21 \text{ \AA}^2$ , der bei unlöslichen Schichten gefunden wurde.

Es erheben sich berechnete Bedenken dagegen, die Gültigkeit der SZYSKOWSKISchen Formel überhaupt, die der GIBBSSchen Gleichung in der oben gegebenen, für verdünnte Lösungen geltenden Form allzuweit auszudehnen. SCHOFIELD und RIDEAL<sup>2</sup> gehen daher anders vor: Sie berechnen z. B. die adsorbierte Menge Alkohol in wäßriger Lösung aus einer allgemeinen GIBBSSchen Gleichung, bei der die Aktivität der Lösung auf Grund ihres Dampfdruckes berücksichtigt wird. Es wird nicht, wie es Formel (5) fordert, bei steigender Konzentration ein maximaler Wert erreicht, sondern man findet zwar ein Maximum für die adsorbierte Menge, welches letztere aber bei weiter steigender Konzentration wieder abnimmt und bei einem merklichen kleineren Wert konstant wird<sup>3</sup>. Die beim Maximum je Molekül eingenommene Fläche war beim Äthylalkohol  $\omega'_1 = 24 \text{ \AA}^2$ ; dies würde also schon besser als der oben erwähnte Wert für die Fettsäuren einer dichten Packung mit senkrechter Orientierung der Moleküle entsprechen. Für Phenol ergab sich gleichfalls auf diesem Wege<sup>4</sup> für den Flächenbedarf beim Maximum der Adsorption ein  $\omega'_1 = 24 \text{ \AA}^2$ ; dieser Wert stimmt vorzüglich mit dem  $\omega_1$ -Wert überein, der oben für Phenole mit einer langen Kette in  $p$ -Stellung angegeben wurde.

7. Leichter läßt sich der andere Grenzfall prüfen, wie weit in verdünnter Lösung für die Adsorptionsschicht Gleichung (1) erfüllt ist.  $S$  berechnet sich als Differenz der Oberflächenspannung des reinen Wassers  $\sigma_M$  und der der Lösung  $\sigma_L$ ,  $\Omega$  bzw.  $\omega$  aus dem  $a$  auf Grund der GIBBSSchen Gleichung, die hier in verdünnter Lösung unbedenklich in der Form von Gleichung (4) verwendet werden kann. Die Theorie wurde durch die Erfahrung recht befriedigend bestätigt<sup>5</sup>,

<sup>1</sup> Siehe LANGMUIR: loc. cit. S. 82. BURY [Philos. Mag. (6) 4, 980 (1927)] berechnet für die Buttersäuren einen Wert von  $31-35 \text{ \AA}^2$ .

<sup>2</sup> Proc. Roy. Soc., Lond. A 109, 57 (1925).

<sup>3</sup> Wie dieser verwickelte Verlauf zu erklären ist, steht noch dahin. Wahrscheinlich werden bei größeren Konzentrationen des Alkohols zunehmend mehr Wassermoleküle in die Oberfläche gezogen, die vielleicht eine zweite unter dem obersten Film liegende Schicht bilden [siehe SCHOFIELD und RIDEAL: Proc. Roy. Soc., Lond. A 109, 63 f. (1925). ADAM: The Physics and Chemistry of Surfaces S. 131 f.].

<sup>4</sup> GOARD und RIDEAL: J. chem. Soc., Lond. 127, 1668 (1925).

<sup>5</sup> SCHOFIELD und RIDEAL: Proc. Roy. Soc., Lond. A 109, 57 (1925); 110, 167 (1926).

z. B. bei verdünnten Fettsäuren, von der Buttersäure bis zur Caprinsäure u. a., meist in schwach salzsaurer Lösung. Extrapoliert man wieder die  $S\omega$ — $S$ -Kurve nach sehr kleinen  $S$ -Werten hin, so nähert sich der  $S\omega$ -Wert bei Zimmertemperatur dem theoretisch geforderten Wert von etwa 400. Wie groß die Ähnlichkeit mit dem Verhalten der Gase ist, lehrt Abb. 8, die etwas umgeändert der einen von den eben erwähnten Arbeiten von SCHOFIELD und RIDEAL entnommen ist. Als Ordinate ist hier statt  $S\omega$  das Verhältnis  $\frac{S\Omega}{RT}$  eingetragen, das nach Gleichung (1) bei idealer Verdünnung den Wert 1 annehmen soll. Kurve 1 und 2 beziehen sich auf Capryl- und Caprinsäure bei 25°; Kurve 3 ist eine  $\frac{pv}{RT}$ — $p$ -Kurve für gasförmige Kohlensäure bei 100°.

Bei größeren  $S$ -Werten, wie sie sich meist unmittelbar aus den Messungen ergeben, bewährt sich wieder Gleichung (2)<sup>1</sup>. In ihr ist ja  $\beta$  die Korrektur für die Fläche, die von den Molekülen selbst in der Schicht eingenommen wird; aus ihr berechnet sich der Flächenbedarf des Moleküls gleich  $\frac{2\beta^2}{N}$ . VOLMER erhielt bei solchen Rechnungen für niedrig molekulare Alkohole, Fettsäuren, Amine u. a. einen Wert des Flächenbedarfs von rund 30 Å<sup>2</sup>, SCHOFIELD und RIDEAL für niedrig molekulare Fettsäuren durchweg einen Wert von etwa 24 Å<sup>2</sup>. Dies würde dafür sprechen, daß die Moleküle in dieser verdünnten Schicht noch ziemlich senkrecht stehen, was im Zusammenhang mit gleich zu erörternden Fragen merkwürdig erscheint.

8. Beim Vergleich des kapillaraktiven Verhaltens verschiedener Stoffe, die zu derselben homologen Reihe gehören, begegnet man einer weiteren Erscheinung, die zu ihrer Erklärung die Annahme einer bestimmten Orientierung der adsorbierten Moleküle nahelegt. Abb. 9 zeigt den charakteristischen Verlauf der Kurven der niederen Fettsäuren. Man sieht, wie die Erniedrigung der Oberflächenspannung, also die Kapillaraktivität, in regelmäßiger Weise mit dem Ansteigen in der homologen Reihe zunimmt. Durchaus ähnlich verlaufen die

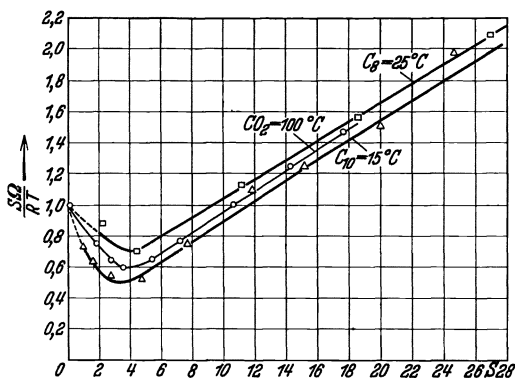


Abb. 8. Vergleich von  $S\Omega$ - $S$ -Kurven mit einer  $pv$ - $p$ -Kurve.

<sup>1</sup> VOLMER: Z. physikal. Chem. **115**, 253 (1925). SCHOFIELD und RIDEAL: loc. cit. unter SCHOFIELD und RIDEAL: Proc. Roy. Soc. Lond. A **109**, 57 (1925), **110**, 167 (1926).

<sup>2</sup> Siehe ADAM: Proc. Roy. Soc., Lond. A **101**, 652 (1922) und VOLMER: loc. cit. unter <sup>1</sup>.

Kurven für viele andere organische Stoffe, so für die Alkohole, Aldehyde, Amide, Ester u. a. Diese Gesetzmäßigkeit wird als TRAUBESCHE Regel bezeichnet<sup>1</sup>. Vergleicht man etwa die Erniedrigung der Oberflächenspannung für eine gegebene Konzentration, so wächst sie um etwa das Dreifache, wenn man von einem Stoff zu einem um eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe reicheren übergeht. Wie erwähnt, kann man die Konstante  $c$  der SZYSZKOWSKISCHEN Gleichung als Maß der Kapillaraktivität ansehen<sup>2</sup>, und zwar

wächst ihr reziproker Wert  $\nu = \frac{1}{c}$  mit der Kapillaraktivität in einer geometrischen Reihe, während das Molargewicht in einer arithmetischen anwächst. Es gilt also:

$$\nu = e^{\xi M},$$

wo  $M$  das Molargewicht und  $\xi$  eine Konstante ist, und für zwei in der homologen Reihe aufeinanderfolgende Stoffe mit den Reihenzahlen  $n$  und  $n+1$  ist:

$$\frac{\nu_{n+1}}{\nu_n} = e^{\xi(M_{n+1} - M_n)}. \quad (9)$$

Nun zeigte LANGMUIR<sup>3</sup>, daß die Kapillaraktivität in einer ganz entsprechenden Beziehung zu der Arbeit  $\lambda$  steht, die man beim Übergang eines Mols eines organischen Stoffes von der Konzentration  $c$

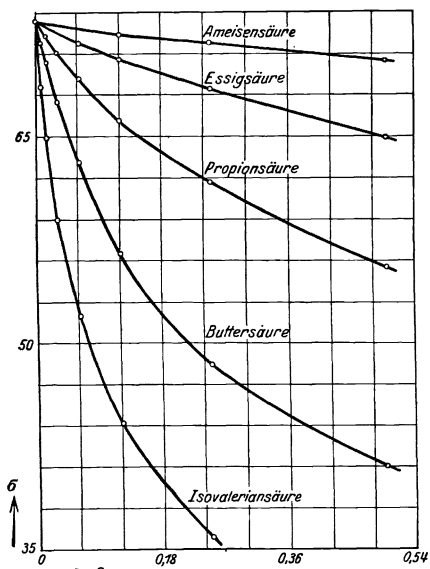


Abb. 9.  $\sigma$ - $c$ -Kurven homologer Fettsäuren.

im Inneren auf die Konzentration in der Oberfläche gewinnen kann. Es gilt

$$\frac{\nu_{n+1}}{\nu_n} = e^{\frac{1}{RT}(\lambda_{n+1} - \lambda_n)}. \quad (10)$$

Aus (9) und (10) ergibt sich

$$\lambda = \lambda_{n+1} - \lambda_n = RT\xi(M_{n+1} - M_n), \quad (11)$$

d. h. zwischen je zwei Stoffen einer homologen Reihe besteht ein konstanter Unterschied in der Arbeit, die erforderlich ist, um ein Mol des kapillaraktiven Stoffes aus dem Innern der Lösung an die

<sup>1</sup> TRAUBE: Loc. cit. S. 91.

<sup>2</sup>  $c$  ist die Konzentration an kapillaraktivem Stoff, die eine Erniedrigung der Oberflächenspannung  $\frac{\sigma_M - \sigma_L}{\sigma_M}$  von 14% bedingt. Die Verwendung der Szyszkowskischen Formel ist hier berechtigt, weil die TRAUBESCHE Regel für kleine und mittlere Konzentrationen gilt.

<sup>3</sup> J. Amer. chem. Soc. **39**, 1886 f. (1917).



Oberfläche zu bringen, und zwar wächst die Arbeit um diesen konstanten Betrag beim Wachsen des Molargewichtes.

LANGMUIR zog hieraus den naheliegenden Schluß: die Ketten dieser organischen Moleküle lägen in den verdünnten Oberflächenschichten flach in der Oberfläche. Es würde dann ja jede  $\text{CH}_2$ -Gruppe in ihrer Wirkung gleichwertig sein, und es wäre zu erwarten, daß jede weitere  $\text{CH}_2$ -Gruppe den gleichen Betrag an Arbeit bedingt. Man hätte also in den verdünnten Oberflächenschichten flach liegende Moleküle, wie es ja auch für Schichten unlöslicher Stoffe, z. B. bei den Estern zweibasischer Säuren angenommen wurde (s. S. 91), beim Zusammendrücken würden die Moleküle allmählich aufgerichtet, bis sie in der gesättigten Oberfläche bzw. der kondensierten Schicht praktisch senkrecht stehen.

Während eine solche senkrechte Stellung der Moleküle in verdichteten Oberflächenschichten von keiner Seite bezweifelt wird, ist man keineswegs einhellig der Meinung, daß sie ganz allgemein in verdünnten Adsorptionsschichten mit den Ketten flach in der Oberfläche liegen. Wie oben bemerkt, kam eine Reihe Forscher (VOLMER, SCHOFIELD und RIDEAL) zum Ergebnis, daß sich für gasförmige Filme der niedrig-molekularen, echt gelösten Stoffe, für die Gleichung (2) gilt, aus der Größe  $\beta$  ein Flächenbedarf des einzelnen Moleküls berechnet, der für eine nahezu senkrechte Stellung spricht. CASSEL<sup>1</sup> führten folgende Tatsachen zum gleichen Schluß: Der kapillaraktive Einfluß von Paraffindämpfen (von n-Butan bis zum n-Heptan) entspricht der TRAUBESchen Regel und folgt einer zweidimensionalen Zustandsgleichung, die für flach liegende Moleküle spricht und für eine starke Anziehung zwischen ihnen; man kann also nicht einfach Gleichung (2) benutzen, sondern muß ein Attraktionsglied einführen. Für die kapillaraktiven, in Wasser löslichen Stoffe, die niederen Alkohole, Fettsäuren u. dgl., gilt dagegen ja Gleichung (2), bei der man das Attraktionsglied vernachlässigt. Da man die Anziehung namentlich den Ketten zuschreiben wird, so ist nicht einzusehen, weshalb sich nicht auch bei den niedrig-molekularen, löslichen Stoffen, falls sie flach liegen, eine Anziehung geltend machen sollte, wenn sie bei den Paraffinen vorhanden ist. CASSEL erklärt dies damit, daß jene löslichen Stoffe nicht waagrecht liegen, sondern eher senkrecht stehen. Wenn die TRAUBESche Regel trotzdem gilt, so muß das dann einen anderen Grund haben. Das  $\lambda$  wächst etwa um den gleichen Betrag für jede  $\text{CH}_2$ -Gruppe, weil man proportional der Oberfläche (oder dem Volumen) dieser Gruppe mehr Arbeit gewinnt, wenn das organische Molekül durch die zwischen den Wassermolekülen wirkenden VAN DER WAALSSchen Kräfte in die Grenzfläche hinausgedrängt wird. Offenbar wäre der Mechanismus dieses Vorganges deutlich verschieden

<sup>1</sup> CASSEL u. FORMSTECHEK: Kolloid-Z. 61, 18 (1932).

von dem, der die in Wasser unlöslichen Paraffinmoleküle an die Wasseroberfläche bindet<sup>1</sup>.

Wie noch aus späterem hervorgehen wird, spricht viel dafür, daß die hochmolekularen, in Wasser unlöslichen Moleküle auch in großer Verdünnung in der Adsorptionsschicht nahezu waagrecht liegen, während für die niedrig-molekularen, echt gelösten Stoffe das eben Ausgeführte gelten bleibt: Ihre Moleküle stehen wohl auch in verdünnter Schicht praktisch senkrecht.

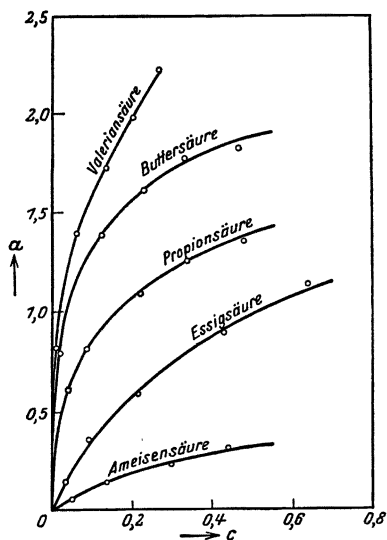


Abb. 10. Adsorptionsisothermen der Fettsäuren an Siloxen.

Mag nun die TRAUBESCHE Regel in allen Fällen die gleiche Ursache haben oder nicht, so sei schon hier darauf hingewiesen, daß sie sich bei einer überraschend großen Zahl von Grenzflächenvorgängen wiederfindet, nicht nur bei der Beeinflussung der Grenzflächen-spannung von Flüssigkeiten (wie Benzol<sup>2</sup> und Quecksilber<sup>3</sup>) gegen wäßrige Lösungen kapillaraktiver Stoffe. Die Verknüpfung der Adsorption mit der Erniedrigung der Grenzflächen-spannung der GIBBSschen Gleichung gemäß bedingt es noch, daß sich die TRAUBESCHE Regel auch bei vielen Adsorptionsvorgängen an festen Grenzflächen bewährt<sup>4</sup>. In Abb. 10 findet sich als Beispiel die Adsorption von

Fettsäuren an Siloxen  $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_6$ , einem hydrophoben, in Wasser unlöslichen starken Adsorbens, und zwar ist die adsorbierte Menge  $a$  (die sich im Gegensatz zu  $a$  auf 1 g Adsorbens bezieht) der Gleichgewichtskonzentration  $c$  in der Lösung zugeordnet<sup>5</sup>. Ein gleiches Verhalten ergab sich auch bei der Adsorption vieler organischer Stoffe an Kohle. Es spricht diese Tatsache stark dafür, daß man berechtigt ist, auch die Adsorption an festen Grenzflächen mit einer Grenzflächen-spannung gemäß der GIBBSschen Formel in Beziehung zu setzen.

<sup>1</sup> FRUMKIN [Z. physik. Chem. **116**, 501 (1925)] schließt dagegen aus einem Vergleich der Arbeitsgrößen, die erforderlich sind, um die organischen Moleküle aus dem Innern einer wäßrigen Lösung in die Oberfläche bzw. in den Gasraum zu bringen, daß eine Anziehung zwischen der Oberfläche und den einzelnen  $\text{CH}_2$ -Gruppen besteht und daß dies zugunsten der Annahme flach liegender Moleküle spricht. Aber diese Betrachtung fußt auf einer Extrapolation, die vielleicht zu weit gespannt ist.

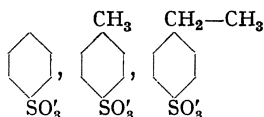
<sup>2</sup> HARKINS und HUMPHREY: J. Amer. chem. Soc. **38**, 242 (1916).

<sup>3</sup> Siehe FREUNDLICH: Kapillarchemie. 4. Aufl., I. S. 408.

<sup>4</sup> Siehe FREUNDLICH: Kapillarchemie. 4. Aufl., I. S. 257 f.

<sup>5</sup> KAUTSKY und BLINOFF: Z. physik. Chem. A **139**, 497 (1928).

In der Regel gilt die TRAUBESCHE Gesetzmäßigkeit nur für Nicht-elektrolyte und schwache Elektrolyte. Damit sie auch für Ionen erfüllt ist, scheint es auf besondere Bedingungen anzukommen. So bewährt sie sich auffallend bei den Anionen der Benzol-, Toluol- und Äthylbenzolsulfosäure .



und zwar sowohl bei der Erniedrigung der Oberflächenspannung des Wassers durch die Na-Salze dieser Säuren, wie bei der Beeinflussung der Kataphorese von Teilchen eines Goethitsols, wie bei seiner Koagulation<sup>1</sup>. Die beiden letzterwähnten Erscheinungen sind eng mit einer Adsorption dieser Anionen an der Oberfläche des Goethits verknüpft. Diese Ionen zeichnen sich wohl durch folgende Eigentümlichkeit aus: Die stark hydrophile  $\text{SO}_3^-$ -Gruppe bedingt, daß sich das eine Ende des Ions streng der wäßrigen Phase zuwendet; der starre Benzolring ist geneigt, wie ja auch aus dem Verhalten der mehrfach besprochenen Phenole hervorgeht, sich senkrecht zur Fläche zu stellen; dadurch wird das andere Ende des Ions mit der hydrophoben Kette zwangsläufig der nichtwäßrigen Phase (der Luft oder dem festen Stoffe) zugekehrt.

### Vergleich der auf kapillarchemischem Wege gewonnenen Ergebnisse mit Erfahrungen anderer Art.

9. Die bisherigen Betrachtungen beziehen sich einmal auf Ergebnisse, die allein durch Messungen von Oberflächenspannungen bzw. von Oberflächenspannungsunterschieden gewonnen wurden; dann so gut wie ausschließlich auf Erscheinungen an der Grenzfläche flüssig-gasförmig. Die nachfolgenden Abschnitte lehren, wie weit andere Methoden diese Erfahrungen zu ergänzen und zu erweitern vermögen und dehnen sie auf andere Grenzflächen aus.

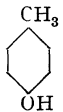
Sehr wertvoll ist der Beitrag, den kapillarelektische Verfahren liefern. FRUMKIN<sup>2</sup> hat, anknüpfend an ältere Messungen von KENRICK<sup>3</sup> gezeigt, wie man an der Grenzfläche flüssig-gasförmig eine Änderung der Potentialdifferenz zu messen vermag. Auf seine Versuchsanordnungen sei nicht näher eingegangen. Es handelt sich hierbei um ein sog.  $\epsilon$ -Potential, eine Phasengrenzkraft  $\Delta \epsilon$ , die also

<sup>1</sup> FREUNDLICH und SLOTTMAN: Z. physik. Chem. **129**, 305 (1927). Goethit ist das Eisenhydroxyd  $\text{FeO}\cdot\text{OH}$ .


<sup>2</sup> Z. physik. Chem. **109**, 34 (1924); **112**, 190 (1924); **116**, 485 (1925); Kolloid-Z. **35**, 340 (1924).

<sup>3</sup> Z. physik. Chem. **19**, 625 (1896).

senkrecht zur Trennungsfläche der beiden Phasen steht. Man kann nicht ihren absoluten Wert messen, sondern nur die Veränderung, die das ursprüngliche Grenzflächenpotential des Wassers gegen Luft erfährt. Diese Phasengrenzkraft hängt eindeutig von der Zusammensetzung der äußersten Oberflächenschicht, d. h. also von der Adsorptionsschicht ab, und man kann deshalb vieles, was man bezüglich der Adsorption aus der Oberflächenspannung abgeleitet hat, an dem Verhalten der Phasengrenzkraft bestätigen. Als Beispiele seien nur angeführt: Organische kapillaraktive, also ausgesprochen adsorbierbare Stoffe beeinflussen das  $\Delta \epsilon$  viel stärker als die schwach adsorbierbaren anorganischen Elektrolyte; da das  $\Delta \epsilon$  mit der adsorbierten Menge anwächst, so findet man in homologen Reihen die TRAUBESCHE Regel wieder, wenn man etwa die Konzentrationen verschiedener Stoffe einer solchen Reihe beim gleichen  $\Delta \epsilon$  vergleicht. Bei diesen Adsorptionsschichten echt gelöster Stoffe läßt sich auch bisweilen ein Schluß auf die Orientierung in der Grenzschicht ziehen. FRUMKIN erklärt die Ausbildung des  $\Delta \epsilon$  bei diesen organischen Nichtelektrolyten folgendermaßen: Es handelt sich um polar gebaute Stoffe, die also ein merkliches Dipolmoment<sup>1</sup> haben, und diese orientieren sich wiederum in der Grenzschicht so, daß die negative hydrophile Gruppe (die OH-Gruppe der Alkohole, die COOH-Gruppe der Fettsäuren u. a.) dem Wasser zugekehrt ist, die positive hydrophobe CH<sub>3</sub>-Gruppe nach außen ragt. Es ist in der Tat die positive Belegung des  $\Delta \epsilon$  bei diesen Stoffen dem Gasraum zugekehrt, die negative dem Wasser. Aber es läßt sich so nicht ohne weiteres entscheiden, ob die Ketten praktisch senkrecht stehen oder flach liegen, solange die negative Gruppe nur überhaupt dem Wasser etwas stärker zugekehrt ist. Mehr läßt sich aus dem Verhalten der drei Kresole schließen<sup>2</sup>: das p-Kresol



mit dem größten Dipolmoment  $m = 1,81 \cdot 10^{-18}$  gibt einen großen  $\Delta \epsilon$ -Wert — z. B. von 224 Millivolt bei einer Konzentration

$c = 37,5$  Millimol i. L. — während das o-Kresol  mit dem

<sup>1</sup> Die Polarität, wie sie durch das auf Grund der Dielektrizitätskonstanten abgeleitete Dipolmoment gekennzeichnet ist, darf nicht mit dem Gegensatz von Kettenlänge und hydrophilem Kopf verwechselt werden, der in so vielen Fällen für das kapillaraktive Verhalten vieler organischer Stoffe entscheidend ist. So liegen bei vergleichbaren Messungen die Dipolmomente der Alkohole — vom Methyl- bis zum normalen Hexylalkohol — zwischen  $1,62$  und  $1,66 \cdot 10^{-18}$  ohne erkennbaren Gang, während die Kapillaraktivität gemäß der TRAUBESCHEN Regel vom Methylalkohol bis zum Hexylalkohol um etwa das 3<sup>5</sup>-fache ansteigt. Man tut vielleicht gut, die Polarität, bei der es auf den Gegensatz zwischen hydrophober Kette und hydrophilem Kopf ankommt, mit einem besonderen Wort zu charakterisieren; man könnte solche Stoffe etwa *hydropolar* nennen.

<sup>2</sup> FRUMKIN, DONDE und KULVARSKAJA: Z. physik. Chem. **123**, 321 (1926).

kleinsten  $m = 1,54 \cdot 10^{-18}$  nur äußerst wenig auflädt — 19 Millivolt

bei einem  $c = 50$  Millimol i. L.; m-Kresol Cc1ccc(O)cc1 steht dazwischen —

$m = 1,76 \cdot 10^{-18}$ ;  $\Delta \varepsilon = 148$  Millivolt bei einem  $c = 40$  Millimol i. L. Dabei erniedrigen alle drei die Oberflächenspannung praktisch gleich stark. Offenbar ist das p-Kresol gut orientiert und steht nahezu senkrecht, während das o-Kresol merklich flach auf der Oberfläche liegt. Wäre letzteres nicht der Fall, so müßte es nach dem doch noch erheblichen Dipolmoment viel stärker aufladend wirken. Im

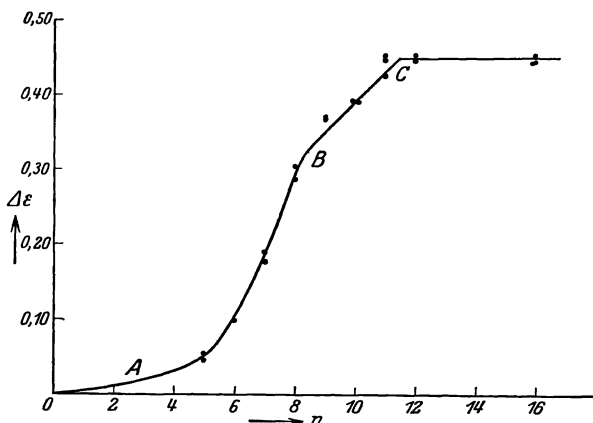


Abb. 11. Abhängigkeit der Phasengrenzkräft von der Dichte der Oberflächenbelegung.

Einklang hiermit ist der aus dem  $\alpha_\infty$  berechnete Flächenbedarf für dichte Packung beim p-Kresol deutlich kleiner als beim o-Kresol.

Ähnliche Messungen an Filmen unlöslicher Stoffe bestätigen zunächst wieder früher geschilderte Erfahrungen<sup>1</sup>. So wächst beim Zusammendrücken der Schicht das  $\Delta \varepsilon$  bis zu einem maximalen Wert, der bei weiterer Kompression nicht mehr zunimmt; er gehört dem kondensierten Zustand an. Bei den Messungen von FRUMKIN wurde z. B. bei der Myristinsäure die Sättigung bei einem  $\alpha$ -Wert von  $7,6 \cdot 10^{-10}$  Mol auf den Quadratzentimeter erreicht; aus ADAMS Flächenbedarf bei der dichtesten Packung von  $21 \text{ \AA}^2$  ergibt sich ein Wert von  $7,9 \cdot 10^{-10}$ . Sehr charakteristisch ist der Anstieg des  $\Delta \varepsilon$  mit wachsender Belegung der Schicht, wie er namentlich nach Messungen von GUYOT<sup>2</sup> an Trilaurin zutage tritt (s. Abb. 11). Zwischen  $\Delta \varepsilon$  und dem Dipolmoment  $m$  des Moleküls ist folgende Beziehung zu erwarten: Steht die Achse des Moleküls in einem Winkel  $\vartheta$  zur Oberfläche, so ist das Moment normal zur Oberfläche  $m \sin \vartheta$ ; befinden

<sup>1</sup> FRUMKIN: Z. physik. Chem. **116**, 485 (1925).

<sup>2</sup> Ann. Physique (10) **2**, 589 (1924).

sich  $n$  Moleküle im Quadratcentimeter der Oberfläche, so ist das Moment der Doppelschicht  $n \cdot m \cdot \sin \vartheta$  und für das  $\Delta \varepsilon$  ergibt sich

$$\Delta \varepsilon = 4 \pi n m \sin \vartheta. \quad (12)$$

In Abb. 11 ist  $\Delta \varepsilon$  als Ordinate dem  $n$  als Abszisse zugeordnet. Es steigt von  $O$  bis  $A$  sehr langsam an; demgemäß muß auch  $\vartheta$  bei kleinen Oberflächenkonzentrationen sehr klein sein. Die Moleküle liegen also flach. In diesem anfänglichen Gebiet beeinflussen sich die Moleküle wohl gegenseitig kaum,  $\Delta \varepsilon$  ist demgemäß  $n$  proportional. Von  $A$  bis  $B$  ist der Anstieg viel steiler als linear; es wächst nicht nur  $n$ , sondern auch  $\sin \vartheta$ . Die dichter gedrängten Moleküle richten sich immer mehr auf. Zwischen  $B$  und  $C$  ist  $\Delta \varepsilon$  wiederum dem  $n$  proportional. Die Moleküle stehen jetzt praktisch senkrecht;  $\sin \vartheta$  ändert sich also nicht mehr, wohl aber lassen sich die Moleküle noch dichter zusammendrängen. Bei  $C$  ist die Sättigung und damit der konstante Wert von  $\Delta \varepsilon$  erreicht<sup>1</sup>.

Diese Versuche sprechen jedenfalls stark dafür, daß bei den hochmolekularen, unlöslichen organischen Stoffen in verdünnten Oberflächenschichten die Moleküle zunächst waagrecht liegen und beim Zusammendrücken bis zur kondensierten Schicht aufgerichtet werden, während es, wie oben ausgeführt, wahrscheinlich ist, daß die niedrigmolekularen, echt gelösten kapillaraktiven Stoffe auch in verdünnten Adsorptionsschichten nahezu senkrecht stehen.

10. Aus dem Verhalten der Moleküle in der kondensierten Schicht ergibt sich der Flächenbedarf des einzelnen Moleküls, d. h. man erfährt etwas über seine Dimensionen. Es fragt sich, wie weit stehen die so gewonnenen Ergebnisse mit denen im Einklang, die man auf anderem Wege, etwa röntgenographisch gewonnen hat<sup>2</sup>. Die Antwort lautet: Der Größenordnung nach ist die Übereinstimmung gut, im einzelnen sind Abweichungen vorhanden, und zwar liegen sie fast durchweg in dem Sinn, daß sich aus röntgenographischen Messungen an Kristallen kleinere Werte ergeben, als man sie auf kapillarchemischem Wege erhält. So haben verschiedene kapillarchemische Verfahren — an unlöslichen substituierten Phenolen, wie am löslichen Phenol selbst — für den Querschnitt des Benzolringes zu einem Wert von  $24 \text{ \AA}^2$  geführt; röntgenographische Aufnahmen an Kristallen von Naphthalin und Anthrazen ergaben für diese Größe  $21,5 \text{ \AA}^2$ . Der für so viele Stoffe bei dichtester Packung erhaltene Wert von  $21 \text{ \AA}^2$  wird dem Flächenbedarf der  $\text{CH}_3$ -Gruppe zugeschrieben. Röntgenographisch fand sich aus Messungen an Kohlenwasserstoffen, Fett-

<sup>1</sup> Nach SCHULMAN und RIDEAL [Proc. Roy. Soc., Lond. A **130**, 259, 270, 284 (1931)] ist die Abhängigkeit des elektrischen Moments, das normal zur Oberfläche steht ( $m \sin \vartheta$ ), von der Oberflächenbelegung noch verwickelter; aber auch sie kommen zum Ergebnis, daß im zweidimensionalen gasförmigen Zustand die kapillaraktiven, hochmolekularen Stoffe flach auf der Oberfläche liegen.

<sup>2</sup> Siehe ADAM: The Physic and Chemistry of Surfaces. Kap. III, S. 92 f.

säuren u. dgl. ein Querschnitt der Kette von  $18,5 \text{ \AA}^2$ . Wie dieser Unterschied zu erklären ist, steht noch dahin. Man rechnet meist entweder damit, daß die Moleküle in der Oberflächenschicht nicht streng senkrecht stehen, sondern doch unter einem gewissen Winkel geneigt sind, was einen scheinbar größeren Querschnitt bedingen würde — dies ist freilich für die Benzolderivate wenig wahrscheinlich — oder daß sich in den Filmen doch Wassermoleküle zwischen den organischen Molekülen befinden und die Orientierung der letzteren deshalb nicht so streng ist wie in den Kristallen.

Aus dem Flächenbedarf des einzelnen Moleküls in einer dicht gepackten, gut orientierten Oberflächenschicht ergibt sich natürlich die Dicke der Schicht und damit die Länge des Moleküls  $\delta$ . Es ist

$$\delta = \frac{M}{N \varrho \omega_1}, \quad (13)$$

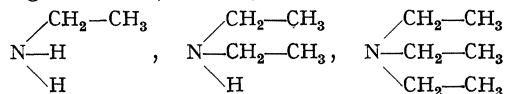
wo  $N$  die LOSCHMIDTSche Zahl und  $\varrho$  die Dichte des organischen Stoffes bedeuten.

$\delta$  ist bei einfachen Ketten, wie denen der Alkohole, Fettsäuren usw., um so größer, je länger die Kohlenstoffkette; dividiert man  $\delta$  durch die Zahl der C-Atome in der Kette, so ergibt sich der Abstand der einen  $\text{CH}_2$ -Gruppe von der anderen. Dieser berechnet sich im Durchschnitt aus Messungen von ADAM<sup>1</sup> zu etwa  $1,4 \text{ \AA}$ . Aus röntgenographischen Messungen hat man einen Wert von  $1,27 \text{ \AA}$  abgeleitet<sup>2</sup>. Dieser Abstand ist jedenfalls kleiner als der der sehr dichten Packung der C-Atome im Diamanten, bei der sich  $1,54 \text{ \AA}$  als Abstand zwischen den Mittelpunkten zweier C-Atome ergibt. Man muß daraus schließen, daß die C-Atome in den Molekülketten zickzackförmig aneinandergereiht sind.

Für den Fall der dichten Packung in einer Adsorptionsschicht hat man, wenn man die Gleichung (8) berücksichtigt,

$$\delta = \frac{M}{N \varrho \omega_1} = \frac{b \sigma_M}{R T} \cdot \frac{M}{\varrho}. \quad (13a)$$

Für die homologen Amine, Mono-, Di- und Triäthylamin



ergab sich nun auf Grund der  $b$ -Werte, die man aus der SZYSKOWSKI-schen Gleichung ableitet, eine bemerkenswerte Regelmäßigkeit<sup>3</sup>. Die  $b$ -Werte verhalten sich für die drei Stoffe wie

$$0,286 : 0,179 : 0,132 = 2,17 : 1,36 : 1,$$

die Molarvolumina  $\frac{M}{\varrho}$  verhalten sich reziprok wie

$$1 : 1,35 : 2,12.$$

<sup>1</sup> Proc. Roy. Soc., Lond. A **101**, 463 (1922).

<sup>2</sup> Siehe z. B. HENGSTENBERG: Z. Krystallogr. **67**, 583 (1928). Dort auch weitere Literatur.

<sup>3</sup> SCHNELL: Z. physik. Chem. **127**, 121 (1927).

Aus (13a) folgt dann, daß die Länge der drei Amine in der Oberflächenschicht gleich ist. Sie liegen mit dem N-Atome dem Wasser zu, mit den  $\text{CH}_3$ -Gruppen nach außen.

Die Packung ist dichter als bei den früher besprochenen organischen Stoffen. Es ergeben sich  $\omega_1$ -Werte von 19 bzw. 31 bzw. 42  $\text{\AA}^2$ . Für die eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe des Monoäthylamins wäre der Wert von 19  $\text{\AA}^2$  dem röntgenographisch gefundenen von 18,5  $\text{\AA}^2$  viel näher als der sonst erhaltene Wert 21  $\text{\AA}^2$ . Bei den beiden anderen Aminen entfällt auf die einzelne  $\text{CH}_3$ -Gruppe eine noch kleinere Fläche.

11. Aus den früheren Ausführungen geht hervor, daß der Zusammenhang zwischen der Konstitution der organischen Moleküle und ihrem Verhalten in der Adsorptionsschicht insbesondere im kondensierten Zustand nicht immer eindeutig ist. Es sei z. B. daran erinnert, daß die Ester zweibasischer Säuren in dem genannten Gebiet den normalen Wert der dichtesten Packung geben, daß man also annehmen muß, es sei nur das eine Ende dem Wasser zugekehrt, obwohl man geneigt gewesen wäre, bei ihnen zu erwarten, daß durch die Hydrophilie des anderen Endes auch ein anderer Wert des Flächenbedarfes verursacht würde. Dennoch hat man bisweilen aus dem kapillarchemischen Verhalten wertvolle Schlüsse auf die Konstitution hochmolekularer Stoffe ziehen können.

Als gutes Beispiel seien die von RUZICKA gefundenen zyklischen Ketone erwähnt. Er schloß auf Grund ihres chemischen Verhaltens, daß in Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{CO}$  alle Kohlenstoffatome zu einem Ring geschlossen sind, und zwar bedingt die Anziehung zwischen den langen Kettenstücken, daß sie eng nebeneinander liegen. Diese Konstitution sollte sich auf kapillarchemischem Wege prüfen lassen. Die Stoffe sind ausgesprochen hydropolar. Die CO-Gruppe sollte dem Wasser zu liegen, und die beiden nach außen ragenden, zu einem Ring vereinigten Ketten sollten die doppelte Fläche der einzelnen Kette haben; es sollte also

$$\omega_1 = 2 \cdot 21 \text{\AA}^2 = 42 \text{\AA}^2$$

sein. Bei den hochmolekularen Ketonen mit 29 und 30 C-Atomen traf dies in der Tat zu<sup>1</sup>; sie gaben, auf Wasser ausgebreitet, einfache *S-w*-Kurven, entsprechend Abb. 3, mit einem steilen Anstieg, und der  $\omega_1$ -Wert betrug für das Keton  $\text{C}_{29}\text{N}_{58}\text{CO}$  sowohl bei etwa  $1^0$  wie bei  $11-15^0$  43  $\text{\AA}^2$ , für das Keton  $\text{C}_{30}\text{N}_{60}\text{CO}$  bei etwa  $1^0$  45  $\text{\AA}^2$ , bei  $11-15^0$  47  $\text{\AA}^2$ . Auch die Länge des Moleküls entsprach der zu erwartenden. Sie betrug bei dem Keton mit 30 C-Atomen 19  $\text{\AA}$ ; auf die einzelne  $\text{CH}_2$ -Gruppe der Doppelkette entfällt also der 15. Teil, das sind 1,27  $\text{\AA}$ , in guter Übereinstimmung mit dem oben erwähnten Wert, der sich aus röntgenographischen Messungen ergab. Die Ketone mit kleinerer C-Zahl — mit 14—21 C-Atomen — haben einen größeren

<sup>1</sup> BÜCHNER, KATZ und SAMWEL: Z. physik. Chem. B 5, 327 (1929).



Flächenbedarf von 50—60 Å<sup>2</sup>; der Anstieg der Kurve ist viel steiler. Vielleicht hat man es hier mit flüssig gedehnten Schichten zu tun.

Auch bei der Aufklärung der Konstitution einiger hochmolekularer Alkohole<sup>1</sup> wie des Brunst-Hormons (Östrins)<sup>2</sup> hat man mit Erfolg diese kapillarchemischen Verfahren verwendet.

## Versuche an Schichten, die aus kolloiden Lösungen entstanden sind.

12. Bisher war nur von Stoffen die Rede, die, mochten sie auch hochmolekular sein, doch in ihren Lösungen echt gelöst waren. Man hat nun die bisher geschilderten kapillarchemischen Verfahren mit Erfolg auf die Untersuchung sehr hochmolekularer Stoffe verwendet, die im allgemeinen nur kolloide Lösungen geben. Dabei ging man entweder so vor, wie es auch bisher geschah, daß man den Stoff in einem organischen Lösungsmittel aufnahm, in dem er kolloid oder semikolloid löslich war und davon Tröpfchen auf der Wasserfläche sich ausbreiten ließ. So arbeiteten KATZ und SAMWEL<sup>3</sup>, als sie Cellulosederivate untersuchten. Überraschenderweise vermag man die Aufgabe auch viel einfacher zu lösen. Man kann z. B. bei den Proteinen Tropfen der wäßrigen kolloiden Lösung sich auf der Oberfläche des Wassers oder einer wäßrigen Lösung ausbreiten lassen, wenn man nur dafür sorgt, daß man die Pipette beim Aufbringen flach auflegt, die Flüssigkeit vorsichtig ausbläst und so vermeidet, daß das Protein ins Innere des Troges gelangt. Von zwei Tatsachen macht man hierbei Gebrauch: Einmal, daß sich eine Flüssigkeit mit nur wenig kleinerer Oberflächenspannung, wie es die Proteinlösung ist, auf einer Flüssigkeit mit etwas größerer Oberflächenspannung glatt ausbreitet; dann, daß die Diffusionsgeschwindigkeit dieser kolloidgelösten Stoffe sehr gering ist und es daher verhältnismäßig lange Zeit dauert, bis das Protein aus dem Film ins Innere der Flüssigkeit dringt. In vielen Fällen ändert sich anscheinend der Eiweißstoff auch chemisch, er wird denaturiert und dadurch weniger löslich. Nach diesem Verfahren haben zuerst GORTER und GRENDEL<sup>4</sup> eine Reihe von Proteinen nach dem LANGMUIRSchen Verfahren untersucht.

Es sei zunächst das recht mannigfaltige Verhalten der Eiweißstoffe betrachtet. Ihre große Empfindlichkeit gegen eine Veränderung des  $p_H$  bringt es mit sich, daß die Eigenschaften des Filmes im

<sup>1</sup> KNIGHT, B. C. I. G.: Nature, Lond. **125**, 351 (1930). ADAM: J. chem. Soc. Lond. **1933**, 164.

<sup>2</sup> ADAM: Kolloid-Z. **61**, 175 (1932).

<sup>3</sup> Naturwiss. **16**, 592 (1928); Liebig's Ann. **472**, 241 (1929); **474**, 296 (1929).

<sup>4</sup> Akad. Amsterd. Versl. **29**, 1262 (1926); **32**, 770 (1929); Trans. Faraday Soc. **22**, 477 (1926); Biochem. Z. **201**, 391 (1928). Siehe auch A. H. HUGHES und E. K. RIDEAL: Proc. Roy. Soc., Lond. A **137**, 62 (1932).

höchsten Grade vom  $p_H$  der Flüssigkeit im Troge abhängt. Beim Eialbumin<sup>1</sup> z. B. hat man beim isoelektrischen Punkt von 4,7 einen sehr dünnen Film von etwa 0,9 qm je Milligramm Eiweiß, während im sauren Gebiet ein Minimum von etwa 0,1 qm bei einem  $p_H$  von ungefähr 2,8 gefunden wird; nach der alkalischen Seite nimmt die Größe der Filmfläche je Milligramm Eiweiß fast ebenso stark ab, bei einem  $p_H = 6$  ist sie gleich 0,15 qm. In vielen Fällen findet man einfach verlaufende  $S$ - $\omega$ -Kurven (entsprechend Abb. 3) mit einem ausgesprochenen  $\omega_1$ -Wert; so z. B. beim Hämoglobin sowohl auf neutraler wie auf stark salzsaurem Lösung<sup>2</sup>. Der auf ein Molekül berechnete  $\omega_1$ -Wert ist auffallend groß, sogar viel größer als man etwa bei Annahme der Würfelform annehmen würde. So ist — bei einem Molargewicht des Hämoglobins von 68000 —  $\omega_1$  auf 0,1 normaler HCl-Lösung 13000 Å<sup>2</sup>, bei einer Dicke von 6—10 Å, während man bei einem würfelförmigen Molekül eine Fläche von 2000 Å<sup>2</sup> und eine Dicke von 45 Å hätte haben müssen. Dabei sind diese Filme ultramikroskopisch durchaus homogen<sup>3</sup>. Sie bestehen nicht etwa aus nur zerstreuten Kolloidteilchen auf sonst freier Fläche, wie man das unter anderen Bedingungen öfters beobachten kann. Man erklärt dieses Verhalten meist folgendermaßen: Die Proteinteilchen seien an der Oberfläche deformiert, und zwar lägen viele, wenn nicht alle hydrophilen Gruppen (COOH- und NH<sub>2</sub>-Gruppen) dem Wasser zugekehrt.

Ähnlich verhalten sich die Celluloseabkömmlinge. Auch hier lehrt das Ultramikroskop, daß sehr verschiedene Arten von Filmen vorliegen können, ganz ungleichförmige mit regellos verteilten Schollen und merklich homogene (ZOCHER und STIEBEL). Zu den letzteren gehören solche einer Anzahl von Stoffen (Triacetylcellulosen, Licheninacetat u. a.), die KATZ und SAMWEL in Chloroform gelöst auf Wasser sich haben ausbreiten lassen. Die Dicke der Schichten war erstaunlich gering, sie betrug nur 5—9 Å; das entspricht der Dicke eines Hexosemoleküls. Man möchte daraus und aus der Konstitution der Cellulose schließen: In der Schicht sind die einzelnen Makromoleküle des Cellulosegerüsts, das sich auch in den Abkömmlingen wiederfindet, flach ausgebreitet. Dies ließe sich zugunsten der Auffassung STAUDINGERS deuten, der auch in den kolloiden Lösungen der Cellulose-derivate wesentlich Makromoleküle annimmt. Aber es ist natürlich nicht ausgeschlossen, daß doch in der Lösung vorhandene Mizellen, also aus Gruppen von Makromolekülen bestehende Einheiten, bei der Ausbreitung auf der Oberfläche zu den Makromolekülen aufgeteilt werden.

<sup>1</sup> GORTER, VAN ORMONDT und DOM: Akad. Amsterd. Versl. **35**, 838 (1932).

<sup>2</sup> GORTER und GRENDEL: loc. cit. S. 109.

<sup>3</sup> ZOCHER und STIEBEL: loc. cit. S. 86.

## Erfahrungen an Grenzflächen anderer Art.

13. Zum Schluß seien noch die Erscheinungen besprochen, die an anderen Grenzflächen gefunden wurden; soweit wurde ja die Grenzfläche von Wasser bzw. wäßrigen Lösungen gegen Luft durchaus bevorzugt. Einmal wurde schon in den vorangehenden Betrachtungen ein Versuch an Quecksilberoberflächen erwähnt; es liegen noch weitere Messungen in dieser Richtung vor<sup>1</sup>, sie haben aber im allgemeinen noch zu keinem rechten Erfolg geführt. Quecksilber ist als Flüssigkeit in der LANGMUIRSchen Waage wenig geeignet, da feste Oberflächen nicht von ihm benetzt werden. Sehr erschwerend wirkt auch die überaus große Empfindlichkeit seiner Oberflächenspannung gegenüber ganz geringen Verunreinigungen.

Gelegentlich ist der Zustand der zweidimensionalen Adsorptionsschicht an der Grenze zweier Flüssigkeiten untersucht worden. So haben SCHOFIELD und RIDEAL<sup>2</sup> Messungen von HARKINS und KING<sup>3</sup>, die die Beeinflussung der Grenzflächenspannung Wasser-Benzol durch Buttersäure betreffen, in der auf S. 98 geschilderten Weise durchgerechnet. Es erwies sich wieder Gleichung (2) als gültig, d. h. man konnte eine seitliche Anziehung zwischen den Molekülen vernachlässigen, nicht aber die von ihnen selbst eingenommene Fläche.

Der vielfach charakteristische Unterschied zwischen organischen Molekülen, die wohl kapillaraktive Lösungen geben, aber nicht hydropolar sind (wie die Paraffine), und solchen, die außerdem hydro-polar sind (wie die Alkohole, Säuren u. dgl.), macht sich auch in dem Unterschied geltend, der zwischen der Kohäsion dieser Flüssigkeiten und ihrer Adhäsion dem Wasser gegenüber zutage tritt<sup>4</sup>. Als Maß für die Kohäsion benutzt man den doppelten Wert der Oberflächenspannung, als Maß  $\nu$  für die Adhäsion zwischen zwei Flüssigkeiten  $A$  und  $B$  betrachtet man die Größe, die sich ergibt, wenn man die Grenzflächenspannung  $\sigma_{AB}$  der beiden Flüssigkeiten gegeneinander von der Summe ihrer Oberflächenspannungen (in reinem Zustand)  $\sigma_A + \sigma_B$  abzieht. ( $\sigma_{AB}$  ist für in allen Verhältnissen mischbare Flüssigkeiten Null.)

$$\nu = \sigma_A + \sigma_B - \sigma_{AB}.$$

<sup>1</sup> DEVAUX: Proc. Soc. Sci. Bordeaux **1927**; J. Physique **9**, 37 (1928). SHEPPARD und KEENAN: Nature, Lond. **121**, 982 (1928). KEENAN: Kolloid-Z. **47**, 289 (1929).

<sup>2</sup> Proc. Roy. Soc., Lond. A **109**, 69 (1925).

<sup>3</sup> J. Amer. chem. Soc. **41**, 983 (1919).

<sup>4</sup> HARDY: Proc. Roy. Soc., Lond. A **88**, 303 (1913). HARKINS, W. D., F. E. BROWN und E. C. H. DAVIES: J. Amer. chem. Soc. **39**, 354 (1917). HARKINS, W. D., G. L. CLARK und L. E. ROBERTS: J. Amer. chem. Soc. **42**, 700 (1920). HARKINS, W. D. und EWING: J. Amer. chem. Soc. **42**, 2539 (1920) haben die Kohäsion organischer Flüssigkeiten mit ihrer Adhäsion an Quecksilber verglichen, während es sich in den vorerwähnten Arbeiten um die Adhäsion gegen Wasser handelt. Siehe auch W. D. HARKINS: Z. physik. Chem. **139**, 647 (1928).

Es stellt sich nun heraus, daß sich die Kohäsion von Flüssigkeit zu Flüssigkeit nicht stark unterscheidet; die Werte liegen für Paraffine, Alkohole, Methylketone, Säuren, Nitrile zwischen 37 bis  $55 \frac{\text{erg}}{\text{qcm}}$ . Viel stärker unterscheiden sich die Werte der Adhäsion gegen Wasser; sie betrug nur  $35-45 \frac{\text{erg}}{\text{qcm}}$  für die Paraffine, dagegen etwa 95 für die Alkohole, 85—90 für die Methylketone, 90—100 für die Säuren, etwa 90 für die Nitrile. Die großen Werte für die hydro-polaren Stoffe erklären sich aus der starken Anziehung zwischen ihrer hydrophilen Gruppe und dem Wasser. Nun ist aber eigentlich zu erwarten, daß zwischen der OH-Gruppe der Alkohole, der COOH-Gruppe der Säuren eine merkliche Anziehung vorhanden ist. Wenn sich diese in den Kohäsionen nicht äußert, so wird man daraus schließen, daß in der Oberfläche dieser Flüssigkeiten diese Gruppen von der  $\text{CH}_3$ -Gruppe stark überlagert sind. Die Unterschiede in der Kohäsion sind aber noch zu groß, als daß man eine strenge Orientierung der Moleküle mit der  $\text{CH}_3$ -Gruppe nach außen annehmen dürfte.

Eine ähnliche Überlegung wird durch die Tatsache angeregt, daß die Glieder einer homologen Reihe hydropolarer Stoffe als reine Flüssigkeiten sehr wenig verschiedene Oberflächenspannungen haben, während sie in verdünnter wäßriger Lösung gemäß der TRAUBESCHEN Regel in äußerst verschiedenem Maße die Oberflächenspannung des Wassers erniedrigen. Aber auch hier ist der daraus von LANGMUIR<sup>1</sup> und HARKINS<sup>2</sup> gezogene Schluß, die Moleküle der reinen Flüssigkeiten ragten alle mit ihrer  $\text{CH}_3$ -Gruppe nach außen, Bedenken ausgesetzt. So zeigte SUGDEN<sup>3</sup>, daß sich Folgerungen, die man aus dieser Orientierung für die gesamte Oberflächenenergie organischer Flüssigkeiten ziehen würde, an einer großen Reihe flüssiger Benzol-derivate nicht bestätigen.

Aus der Größe von Kohäsion und Adhäsion läßt sich der sog. Ausbreitungskoeffizient berechnen, der die Neigung kennzeichnet, mit der sich eine Flüssigkeit *A* auf einer zweiten *B* ausbreitet; es ist der Ausdehnungskoeffizient  $\rho$  gleich dem Unterschied zwischen der Adhäsion  $\nu$  und der Kohäsion der sich ausbreitenden Flüssigkeit  $\lambda_A$ ; also ist

$$\rho = \nu - \lambda_A = \sigma_B - \sigma_A - \sigma_{AB}. \quad (15)$$

Da sich der hydropolare Bau bei der Adhäsion bemerkbar macht, sollte er sich auch bei dem Ausbreitungskoeffizienten äußern, und zwar in dem Sinne, daß stark hydropolare Stoffe einen großen Koeffi-

<sup>1</sup> Loc. cit. S. 82.

<sup>2</sup> HARKINS W. D., E. C. H. DAVIES und G. L. CLARK: J. Amer. chem. Soc. **39**, 541 (1917).

<sup>3</sup> J. chem. Soc., Lond. **125**, 1167 (1924); Trans. Faraday Soc. **22**, 486 (1926).

zienten haben müßten. Dies trifft in der Tat zu<sup>1</sup>, so für Alkohole, Fettsäuren u. dgl. Merkwürdigerweise haben aber auch nicht hydropolare Paraffine (Hexan, Oktan) einen positiven Wert des  $\rho$ , sie breiten sich auf Wasser aus, während höhere Paraffine und andere organische Flüssigkeiten (Schwefelkohlenstoff, Methylenjodid) negative  $\rho$ -Werte haben, also sich nicht ausbreiten.

Eng verknüpft mit dieser Ausbreitung von organischen Flüssigkeiten auf Wasser ist ihre Ausbreitung auf festen Stoffen, wie den Metallen<sup>2</sup>, und die Frage nach der Beständigkeit der sich dort bildenden Filme. Diese Erscheinung ist auch technisch bedeutsam, wenn man die Schmierwirkung<sup>3</sup> von Ölen erklären will. Wenn auch der hydropolare Bau der Moleküle und ihre Orientierung in Adsorptionsschichten wichtig zu sein scheint, so begegnet man bei diesen Vorgängen doch noch so vielen Widersprüchen, daß sich ein klares Bild der Schmierwirkung als Folge des Vorhandenseins von Schichten orientierter Moleküle noch nicht geben läßt<sup>4</sup>.

Man ist vielfach geneigt, anzunehmen, daß auch die Orientierung von Molekülen für die Beständigkeit von Emulsionen wichtig ist<sup>5</sup>. Bekanntlich erreicht man bei diesen eine hochgradige Beständigkeit nur, wenn man Emulgatoren zusetzt, das sind Stoffe, die Adsorptionsschichten an der Grenze der beiden flüssigen Phasen bilden. Diese Emulgatoren wie die Seifen, Saponine u. a. sind fast durchweg hydropolare Stoffe, von denen man erwarten darf, daß sie ihre hydrophile Gruppe dem Wasser, ihre hydrophobe der organischen Flüssigkeit (bzw. dem Quecksilber u. dgl.) zuwenden. Aber die in Betracht

<sup>1</sup> Siehe HARDY: loc. cit. S. III und HARKINS und seine Mitarbeiter: loc. cit. S. III. Ferner vor allem W. D. HARKINS und A. FELDMAN: J. Amer. chem. Soc. **44**, 2665 (1922). HARKINS, W. D.: Colloid. Symp. Monogr. **6**, 17 (1928).

<sup>2</sup> Siehe aber bezüglich des anomalen stärkeren Ausbreitungsvermögens der Paraffine auf Metallen gegenüber der schwächeren von Fettsäuren u. dgl. BULKLEY und SNYDER: J. Amer. chem. Soc. **55**, 194 (1933).

<sup>3</sup> Siehe namentlich W. B. HARDY und J. K. HARDY: Philos. Mag. (6) **38**, 32 (1919). HARDY, W. B.: Philos. Mag. (6) **40**, 201 (1920). HARDY, W. B. und Fr. J. DOUBLEDAY: Proc. Roy. Soc., Lond. A **100**, 550 (1922); **101**, 487 (1922); **104**, 25 (1923). HARDY, W. B. und Fr. J. BIRUMSHAW Proc. Roy. Soc., Lond. A **108**, 1 (1925). HARDY, W. B.: J. chem. Soc., Lond. **127**, 1207 (1925); Kolloid-Z. **46**, 268 (1928). Fr. J. DOUBLEDAY, J.: Kolloid-Z. **121**, 2875 (1922); Proc. Roy. Soc., Lond. A **106**, 341 (1924).

<sup>4</sup> Siehe ADAM: The Physics and Chemistry of Surfaces, S. 227 f. Eine Orientierung von hydropolaren organischen Molekülen an festen Grenzflächen folgt aus den unter<sup>3</sup> erwähnten Versuchen von W. B. HARDY; TRILLAT [Ann. Physique (10) **6**, 5 (1926)] hat das gleiche röntgenographisch nachgewiesen, KALLMANN u. KREIDL [Z. physik. Chem. A **159**, 322 (1932)] auf Grund der Änderung der Dielektrizitätskonstante von sehr dünnen Fettsäureschichten zwischen zwei Metallplatten.

<sup>5</sup> HARKINS, W. D., E. C. H. DAVIES und G. L. CLARK: J. Amer. chem. Soc. **39**, 586 (1917). HARKINS, W. D.: Science **59**, 463 (1924). FINKLE, DRAFER und HILDEBRAND: J. Amer. chem. Soc. **45**, 2780 (1923); siehe aber W. D. HARKINS und N. BEEMAN: Proc. Nat. Acad. Science **11**, 631 (1925); J. Amer. chem. Soc. **51**, 1674 (1929). ADAM: The Physics and Chemistry of Surfaces, S. 143 f.

kommenden Stoffe sind fast alle auch kolloid oder semikolloid und es ist fraglich, ob nicht die Art und Anordnung der Mizellen in der Grenzschicht wichtiger ist, als die etwaige Orientierung von Makromolekülen.

In einigen anderen Fällen ist das Zurückgreifen auf eine Orientierung hydropolarer Moleküle vielleicht berechtigter. So kann man die Erhöhung der Beständigkeit der sog. ODÉNSchen Schwefelsole<sup>1</sup> durch adsorbierte Pentathionsäure  $H_2S_5O_6$  dadurch erklären<sup>2</sup>, daß sie orientiert adsorbiert ist, mit den Schwefelatomen den Kolloidteilchen zugekehrt, mit der hydrophilen sauerstoffhaltigen Gruppe dem Wasser zu. Die Teilchen werden so im ganzen hydrophiler, die kolloide Lösung demgemäß beständiger. Ähnlich erklärt man die sehr verbreitete Wirkung von adsorbiertem Tannin<sup>3</sup> (und ähnlichen Stoffen), daß es die Teilchen hydrophiler Sole (von Agar u. a.) hydrophober, die Sole also gegen koagulierende Mittel unbeständiger macht, sie sensibilisiert. Das Tannin ist gleichfalls hydropolar gebaut, mit dem hydrophilen Traubenzuckerrest als dem einen Anteil, den hydrophoben Galloylresten als dem anderen. Es besteht die Möglichkeit, daß das hydrophile Ende der Oberfläche der hydrophilen Teilchen zugekehrt sein wird, während der hydrophobe Rest mehr dem Wasser zuliegt; dadurch würde das Teilchen einschließlich seiner Adsorptionsschicht hydrophober, die kolloide Lösung im ganzen unbeständiger.

Man hat schließlich merkwürdige Unterschiede in Katalysen an Grenzflächen mit einer Orientierung der reagierenden Moleküle in Beziehung gebracht<sup>4</sup>, so z. B. die Hemmung der Reaktion des *KJ* mit dem sauren Na-Salz der p-Sulfodibromhydrozimtsäure an Kohle einerseits und die Beschleunigung der sonst so ähnlichen Reaktion zwischen *KJ* und der  $\alpha$ - $\beta$ -Dibrompropionsäure gleichfalls an Kohle andererseits. Vielleicht ist aber in diesen Fällen der Einfluß der Kapillaraktivität der Ausgangsstoffe und Endprodukte noch nicht genügend berücksichtigt worden.

<sup>1</sup> Nach v. DEINES [Kolloid-Z. **62**, 145 (1933)] bestehen die Teilchen dieser Sole aus Lösungen von Schwefel in Wasserstoffpersulfid.

<sup>2</sup> FREUNDLICH und SCHOLZ: Kolloidchem. Beih. **16**, 234 (1922).

<sup>3</sup> KRUYT: Kolloid-Z. **31**, 338 (1922). KRUYT und BUNGENBERG DE JONG: Z. physik. Chem. **100**, 250 (1922).

<sup>4</sup> KRUYT und VAN DUIN: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **40**, 249 (1921). DUIN, VAN: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **47**, 715 (1928). KRUYT: Z. Elektrochem. **35**, 539 (1929).

# Die Viskosität von Lösungen, besonders von Lösungen hochmolekularer Stoffe.

Von E. GUTH und H. MARK, Wien.

Mit 3 Textabbildungen.

Inhaltsverzeichnis.		Seite
1. Einleitung . . . . .		115
2. Übersicht über die gegenwärtige Tatsachenkenntnis . . . . .		117
a) Viskosität und Konzentration . . . . .		118
b) Viskosität, Teilchengröße und Teilchengestalt . . . . .		122
3. Die theoretische Analyse des Zustandekommens der Viskosität von Lösungen		135
a) Hydrodynamische Vorbemerkungen. HAGEN-POISEUILLESche und COUETTESche Laminarströmung . . . . .		137
b) Widerstand eines translatorisch durch eine zähe Flüssigkeit bewegten Fest- körpers . . . . .		143
c) EINSTEINS Theorie der Viskosität von Lösungen . . . . .		146
d) Die Erweiterung der Theorie auf Ellipsoide . . . . .		150
e) Elementare Berechnung der Viskositätsänderung infolge länglicher suspen- dierter Teilchen nach W. KUHN . . . . .		153
f) Einfluß der BROWNSchen Bewegung . . . . .		156
4. Schluß. . . . .		158
Literaturverzeichnis . . . . .		160

## I. Einleitung.

Die Frage nach der inneren Reibung von Gasen und Flüssigkeiten hat eine besondere Rolle zu der Zeit gespielt, als man bestrebt war, diese Erscheinungen durch den Aufbau der Materie aus kleinsten Teilchen zu verstehen und ihrer Größe nach wiedergeben zu können (1). Bei den idealen Gasen, wo die Verhältnisse am übersichtlichsten liegen, ist diese Aufgabe auch bis zu einem hohen Maße gelöst worden, bei den Flüssigkeiten jedoch, wo die gegenseitigen Kräfte schon eine maßgebende Rolle spielen, konnten erst viel später Ansätze und Vorstellungen entworfen werden, die zu einem einigermaßen brauchbaren Bild für das Zustandekommen der inneren Reibung geführt haben (2). Aber auch in *technischer Hinsicht* war die Zähigkeit der Flüssigkeiten und ihre Temperaturabhängigkeit von großer Bedeutung und hat die Sammlung eines umfangreichen Tatsachenmaterials zur Folge gehabt, das sich besonders auf Wasser und andere in der Technik verwendete Flüssigkeiten bezieht und über ein weites Druck- und Temperaturbereich erstreckt.

Neben diesen Untersuchungen über die innere Reibung *reiner Flüssigkeiten* ist in den letzten Jahren das Interesse an der Zähigkeit *von Lösungen* immer mehr in den Vordergrund getreten. Den ersten Anlaß hierzu boten technische Probleme.

Bei der Herstellung der Kunstseide und des photographischen Films hat man es mit zähen Lösungen *hochpolymerer Stoffe* zu tun, aus denen durch Ziehen oder Pressen die Formgebung des Materials erfolgt. Die Erfahrung lehrte bald, daß für die Brauchbarkeit der entstehenden Produkte die Viskosität der Spinn- oder Gießlösung von besonderer Wichtigkeit war. Es wurde daher zunächst rein erfahrungsgemäß ein Zusammenhang zwischen der Viskosität der Lösung eines hochpolymeren Stoffes und den Eigenschaften der aus ihm entstandenen Produkte gesucht und auch gefunden.

Darüber hinausgehend hat als erster W. BILTZ (3) mit Nachdruck darauf hingewiesen, daß zwischen dem *molekularen Zustand* der Stärke und der *Viskosität ihrer Lösungen* ein Zusammenhang bestehen müsse, auf Grund dessen man wohl bei geeignetem Einblick in die Verhältnisse in der Lage sein würde, aus Viskositätsmessungen etwas über den *Polymerisationsgrad* des gelösten Stoffes auszusagen. Nach ihm haben BERL und BÜTTLER (4), DUCLAUX und WOLLMANN (5) sowie Wo. OSTWALD (6) Beobachtungen gemacht, die in dieselbe Richtung wiesen und *qualitativ* einen Zusammenhang zwischen Aggregations- oder Polymerisationsgrad eines Stoffes und Viskosität seiner Lösung zu behaupten gestatteten, ein Zusammenhang, der, wie schon erwähnt, in der Praxis auch dazu dient (7), um die Verwendbarkeit solcher Lösungen vor ihrem Gebrauch zu prüfen und auf diese Weise Fehlschläge und Reklamationen zu vermeiden.

In den letzten Jahren hat nun H. STAUDINGER (8) eine Reihe bemerkenswerter Arbeiten einer tiefergehenden Frage gewidmet, der Frage nämlich, ob es möglich sei, über relative und qualitative Angaben hinausgehend, aus der Zähigkeit hochpolymerer Lösungen *quantitative Anhaltspunkte* über Form und Größe der gelösten Teilchen zu gewinnen. Eine solche Möglichkeit war dadurch besonders erwünscht geworden, weil die üblichen Methoden zur Bestimmung von Form und Größe *der in der Lösung selbständig sich bewegenden Teilchen* bei der Anwendung auf hochpolymere Stoffe so gut wie gänzlich versagten, so daß man nur durch Zusammenwirken von Aussagen, die recht verschiedener experimenteller Herkunft sind, unsere Kenntnis über diese wichtigen und interessanten Größen mühsam zusammensetzen kann (9). Ähnlich wie bei der Molekulargewichtsbestimmung aus dem osmotischen Druck hat es sich auch hier gezeigt, daß man nur dann einigermaßen einfache Verhältnisse vorfindet, wenn man sich auf das Studium sehr verdünnter Lösungen beschränkt. Nur in diesem Falle nämlich erweisen sich einfache Gesetze der Hydrodynamik als maßgebend und liefern für die weitergehenden Überlegungen eine verlässliche Grundlage, nur da konnten von STAUDINGER empirische Gesetzmäßigkeiten aufgedeckt werden, die ein weiteres Vordringen auf diesem Gebiete ermöglichen (10).



Wenn die Lösungen so konzentriert werden, daß sich die einzelnen dispergierten Teilchen im Mittel längere Zeit in ihrem gegenseitigen Kräftebereich aufhalten, wird die Abhängigkeit der Viskosität von der Konzentration, von der Temperatur, von der Schergeschwindigkeit und anderen experimentellen Größen so kompliziert, daß der gewünschte Zusammenhang zwischen Viskosität und Teilcheneigenschaften durchaus verwischt wird (11).

Die Wichtigkeit der Arbeiten STAUDINGERS für die systematische Förderung dieses Gebietes beruht in erster Linie darauf, daß er in klarer Erkenntnis dieser Tatsache von vorneherein und konsequent nur in verdünntesten Lösungen gearbeitet hat.

Im gegenwärtigen Augenblick ist eine endgültige, nach allen Richtungen befriedigende Antwort auf die Frage nach dem Zusammenhang zwischen Viskosität und Teilcheneigenschaften wohl noch nicht möglich, aber es ist durch die Experimente von STAUDINGER, seinen Mitarbeitern und von CAROTHERS (12), FIKENTSCHER (13), HESS (14), KROEPELIN (15) u. a. einerseits sowie durch die gedankliche Klärstellung der Verhältnisse in den Arbeiten von BOEDER (16), EISENSCHITZ (17), HALLER (17), JEFFERY (58), W. KUHN (18), ONSAGER (63), RABINOWITSCH (19), REINER (20), WEISSENBERG (21) u. a. andererseits, die Sachlage soweit geklärt, daß man erkennen kann, in welcher Richtung das endgültige Ergebnis wohl liegen wird und welche Bedeutung die gegenwärtig zur Verfügung stehenden Messungen besitzen.

Deswegen erschien es berechtigt, die theoretischen und experimentellen Grundlagen unserer heutigen Kenntnisse auf diesem Gebiet hier kurz zusammenzustellen und das ganze in einem Zustand der allgemeinen Kenntnisnahme und Kritik zu unterbreiten, in dem zwar die Problematik abgeschlossen sein dürfte, aber experimentelle und gedankliche Mitarbeit zur Erreichung eines endgültigen Resultates noch jedem Interessenten als aussichtsreich und erwünscht hingestellt werden darf.

## 2. Übersicht über die gegenwärtige Tatsachenkenntnis.

Die erste Aufgabe einer Monographie wäre eine Darstellung der Meßmethoden und eine Diskussion ihrer Brauchbarkeit für spezielle Fälle<sup>1</sup>. Da aber wenig Raum zur Verfügung steht und in dem Büchlein von E. HATSCHKE (22) sowie in neueren Handbuchartikeln (23) die Versuchsmethode genügend dargestellt ist, sei auf diesen Teil hier völlig verzichtet (vgl. 24) und sogleich dazu übergegangen, das gegenwärtige experimentelle Material unter besonderer Berücksichtigung der Lösungen hochpolymerer Stoffe zusammenzustellen.

---

<sup>1</sup> Die meisten mitgeteilten Viskositäten wurden mittels Kapillarviskosimetern bestimmt. Ein direkter Vergleich dieser Werte mit den nach COUETTE oder STOKES gemessenen Zahlen ist bei Lösungen im Gegensatz zu reinen Flüssigkeiten nicht von vorneherein statthaft.

Die experimentellen Arbeiten der letzten Zeit haben zur Aufdeckung mehrerer *Viskositätsregeln* geführt, die man zunächst als *empirische Gesetze* anzusehen hat und die über einen mehr oder weniger großen Bereich der die Verhältnisse festlegenden Variablen gelten. Man wird einerseits ihre Nützlichkeit und Bedeutung in diesen Gebieten durchaus nicht in Zweifel ziehen, andererseits aber bei ihrer Extrapolation auf unbekanntere Verhältnisse alle gebotene Vorsicht walten lassen. In dem vorliegenden Abschnitt sollen diese Gesetzmäßigkeiten in Kürze und möglichst übersichtlich zusammengestellt werden.

### a) Viskosität und Konzentration.

Hier haben schon vor längerer Zeit Untersuchungen von BANCELIN (25) und später von SVEN ODÉN (26), die an Gummigutti- und Schwefelsolen durchgeführt worden waren, gezeigt, daß bei

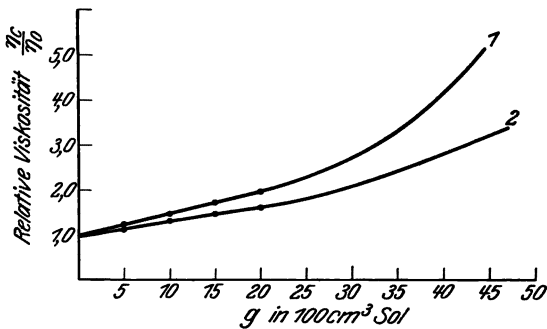


Abb. 1. Relative Viskosität eines Schwefelsoles als Funktion der Konzentration.

niedrigen Konzentrationen *Proportionalität zwischen Viskosität und Konzentration* besteht.

Die Abb. 1 zeigt die *relative Viskosität* eines Schwefelsoles als Funktion der Konzentration. Unter *relativer Viskosität* ist hierbei — wie im folgenden stets — der Ausdruck

$$\eta_r = \frac{\eta_c}{\eta_0} \quad (I)$$

verstanden, wobei  $\eta_0$  die Viskosität des reinen Lösungsmittels bedeutet, während  $\eta_c$  die Viskosität der Lösung von der Konzentration  $c$  angibt. Man erhält also

$$\eta_r = 1 + \alpha c. \quad (2)$$

Niedrigmolekulare Stoffe, z. B. Zucker oder andere Mono- und Disaccharide sowie Dicarbonsäuren zeigen das gleiche Verhalten, wenn man die Viskosität in genügend verdünnten Lösungen mißt. Aber auch *hochmolekulare Stoffe* fügen sich diesem einfachen Gesetz, wenn ihre *spezifische Viskosität* den Wert von etwa 0,3 nicht überschreitet. Unter *spezifischer Viskosität* im Anschluß an STAUDINGER (27) der Ausdruck

$$\eta_{sp} = \frac{\eta_c - \eta_0}{\eta_0} = \eta_r - 1 \quad (3)$$

verstanden, also die *relative Viskositätserhöhung*, die der gelöste Stoff in dem gewählten Lösungsmittel hervorbringt, wenn er in ihm in der Konzentration  $c$  vorhanden ist.

Die Abb. 2 zeigt die Viskositätskonzentrationskurven einiger Nitrocellulosen nach FIKENTSCHER (28). Die verwendeten Präparate sind von 0 bis 7 numeriert und unterscheiden sich durch verschiedene *Abbaugrade* voneinander. Die Probe 0 war sorgfältig und schonend nitrierte Baumwolle, während die Probe 7 ein sehr stark abgebautes Produkt darstellt. Man sieht, daß bis zu einer relativen Viskosität von etwa 1,3, d. h. bis zu einer spezifischen Viskosität von etwa 0,3 die Proportionalität mit der Konzentration einigermaßen aufrecht erhalten ist (29). Diese *Grenzviskosität* ist wichtig,

weil sie eine Definition „verdünnter“ Lösungen in einem ähnlichen Sinn gestattet, wie dies sonst in der physikalischen Chemie im Hinblick auf Leitfähigkeit oder osmotischen Druck üblich ist. Man wird zweckmäßig bei Viskositätsuntersuchungen in solange von einer verdünnten Lösung sprechen, als ihre spezifische Viskosität proportional der Konzentration bleibt.

Es ist von verschiedenen Seiten versucht worden, auch den weiteren Verlauf der Viskositäts-Konzentrationskurve formelmäßig zu erfassen. Wenn auch bei der Verwendung von Viskositätsmessungen für quantitative Aussagen über die Eigenschaften der gelösten Substanzen solche „konzentrierte“ Lösungen durchaus ungeeignet sind und vermieden werden müssen, so seien doch ganz kurz die wichtigsten Vorschläge zur Erfassung des nichtlinearen Teiles der Viskositäts-Konzentrationskurven zusammengestellt. W. R. HESS (30) hat die Annahme diskutiert, daß längliche Teilchen in der strömenden Flüssigkeit orientiert werden und ist zu dem Ausdruck

$$\eta_c = \frac{\eta_0}{1 - a c}$$

gelangt, in dem  $a$  eine Konstante von der Dimension  $cm^{-3}$  ist, die einigermaßen konzentrationsunabhängig bleibt. ARRHENIUS (31) hat einen die Solvation berücksichtigenden Ansatz vorgeschlagen:

$$\log \eta_c = k \frac{100 c}{100 - (n + 1) c}$$

$c$  = Konzentration (das in 100 g enthaltene Trockengewicht),  
 $n$  = Anzahl der Gramme Lösungsmittel, die an 1 g Substanz gebunden sind,  
 $k$  = eine Konstante, welche  $\eta_0$  enthält.

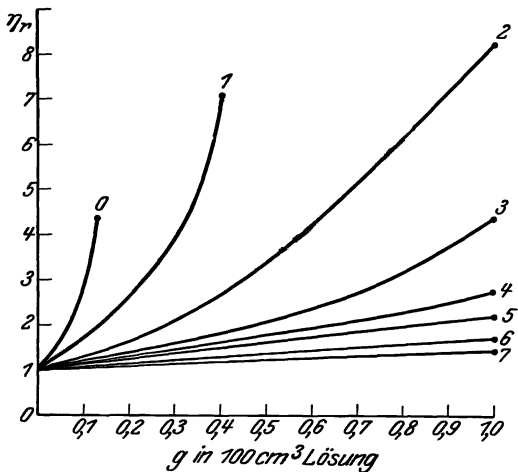


Abb. 2. Viskositätskonzentrationskurven einiger Nitrocellulosen.

Mit ihm läßt sich die Viskosität von Proteinsolen über größere Konzentrationsbereiche einigermaßen wiedergeben; es erweist sich nämlich der Solvationsfaktor  $n$  als konzentrationsunabhängig. BAKER (32) und MARDLES (33) haben für Nitrocellulose eine Gleichung von der Form

$$\eta_c = \eta_0 (1 + a c)^n$$

benutzt, in der  $a$  und  $n$  Konstante sind, die das Sol charakterisieren und recht gute Übereinstimmung erzielen lassen.

Ein sehr häufig verwendeter Ansatz stammt von ARRHENIUS (34), ist später von BERL und BÜTTLER (35), von DUCLAUX und WOLLMANN (36) und besonders von STAUDINGER (37) mit Erfolg verwendet worden. Er lautet:

$$\eta_c = \eta_0 e^{k c},$$

ist aber auch nur imstande, innerhalb mäßiger Konzentrationsbereiche die Verhältnisse richtig wiederzugeben. Er ist deswegen einladend, weil er die Möglichkeit bietet, durch den Exponenten  $k$  einen gegebenen Stoff aus Viskositätsmessungen unabhängig von der Konzentration zu charakterisieren. BERL hat daher  $k$  die spezifische Viskositätskonstante genannt.

Will man diese Möglichkeit über größere Bereiche von Abbaugraden und Konzentrationsstufen empirisch realisieren, dann muß man sich einer von H. FIKENTSCHER (38) vorgeschlagenen, etwas komplizierten Gleichung bedienen, die ebenfalls *eine* Konstante zur Charakterisierung des Materials zur Verfügung stellt. Sie lautet:

$$\log \frac{\eta_c}{\eta_0} = \log \eta_r = \left( \frac{75 k^2}{1 + 1,5 k c} + k \right) c$$

und erlaubt es in der Tat, einen weiten Bereich von Konzentrationen und Abbaugraden zu erfassen. FIKENTSCHER hat die Konstante  $k$  die *Eigenviskosität* des betreffenden Stoffes genannt.

In der Praxis haben sich also einparametrische Gleichungen zur Kennzeichnung hochviskoser Stoffe gut bewährt. Man darf aber nicht vergessen, daß die Konstanten einen unmittelbaren physikalisch-chemischen Sinn nicht besitzen und nur eine Klassifizierung der untersuchten Produkte gestatten. Wenn man einigermaßen rationell über den linearen Bereich der Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität hinauszukommen wünscht, dann ist es wohl zweckmäßig, die folgenden Betrachtungen anzustellen:

1. Entweder man faßt die Beziehung (2) als abgebrochene Reihenentwicklung nach zunehmenden Potenzen der Konzentration auf und trachtet sie durch Zusatzglieder mit höheren Exponenten von  $c$  der experimentellen Kurve anzunähern.

Die hydrodynamische Analyse läßt bei Berücksichtigung der Wechselwirkung in der Tat ein in  $c$  quadratisches Zusatzglied erwarten, welches eine zunehmende Krümmung mit steigender Konzentration zum Ausdruck bringt, jedoch liegt eine explizite Behandlung dieser Frage noch nicht vor.

2. Oder man schließt so: Die im theoretischen Teil noch ausführlicher auseinanderzusetzende Beziehung (2) von EINSTEIN bringt zum Ausdruck, daß für die Viskositätssteigerung die Konzentration  $c$ , d. h. das Verhältnis des Eigenvolumens der gelösten Phase zum Gesamtvolumen maßgebend ist. Wenn nun der gelöste Stoff erhebliche Mengen des Lösungsmittels an ihrer freien kinetischen Beweglichkeit *behindert*, kann schon bei relativ kleinen Konzentrationen das Volumen der mit den gelösten Teilchen irgendwie in Zusammenhang stehenden Flüssigkeitsanteile von der gleichen Größenordnung werden wie das Gesamtvolumen des Lösungsmittels. Als freies Volumen hat man dann ähnlich wie bei der VAN DER WAALSschen Gleichung nur mehr die Differenz des gesamten und des behinderten Volumens einzusetzen und daher die Gleichung (2) wie folgt abzuändern:

$$\eta_c = \eta_0 (1 + \alpha c'). \quad (4)$$

Unter der reduzierten Konzentration  $c'$  ist dann der Ausdruck

$$c' = \frac{b}{v-b}; \quad v-b = v_{\text{frei}} \quad (4a)$$

zu verstehen, worin

$v$  das gesamte Lösungsmittelvolumen und  
 $b$  das Volumen des gelösten Stoffes einschließlich des Volumens  
 der mitgeführten Flüssigkeitsanteile

bedeuten.

Der in (4) enthaltene Zusammenhang zwischen  $\eta$  und  $c'$  bedingt bereits ein sehr steiles Ansteigen der Viskosität mit der Konzentration, da ja bekanntlich die Funktion

$$\frac{x}{a-x}$$

in näherer Beziehung zur Exponentialfunktion steht und noch rascher als diese mit steigendem  $x$  ( $x < a$ ) zunimmt. In dem Ansatz ist nicht berücksichtigt, daß sich bei Konzentrationszunahme die behinderten Volumina überschneiden können und daher nicht voll zur Geltung kommen. Dieser Einfluß ist in der Theorie der VAN DER WAALSschen Zustandsgleichung von VAN LAAR (39) und BOLTZMANN (40) näher diskutiert worden, wobei sich als freies Volumen  $v_{\text{frei}}$  in der dritten Näherung der Ausdruck

$$v_{\text{frei}} = v - b + \frac{3}{8} \frac{b^2}{v} - 0,037 \frac{b^3}{v^2} \quad (5)$$

ergibt. Führt man (5) in den Nenner der Beziehung (4a) ein, dann erhält man eine Gleichung, mit der man über einen recht beträchtlichen Konzentrationsbereich die Viskosität hochpolymerer Proben wiedergeben kann mit dem Vorteil, daß der einzige in ihr auftretende Parameter  $b$  nunmehr auch eine gewisse physikalische Bedeutung besitzt;  $b$  mißt nämlich direkt das in Kubikzentimetern anzugebende *immobilisierte* Flüssigkeitsvolumen, also diejenige Lösungsmittelmenge, die von 1 g gelöster Substanz in ihrer freien kinetischen Beweglichkeit irgendwie behindert wird. In der Tabelle 1 ist für einige Nitrocellulosen die Berechnung der Viskosität nach der ersten Näherung (4) durchgeführt (41). Die erste Spalte gibt die Menge der gelösten Substanz in Grammen pro

Tabelle 1. Viskositäten von Nitrocellulose in Butylacetat.

Gramm Substanz in 100 ccm	0		1		2		4		6		7	
	Nitrierte Baumwolle		Nitrocellulose dick		Nitrocellulose mittel		Nitrocellulose dünn		Nitrocellulose extra dünn		Nitrocellulose ultra dünn	
	$\eta_r$	$b$	$\eta_r$	$b$	$\eta_r$	$b$	$\eta_r$	$b$	$\eta_r$	$b$	$\eta_r$	$b$
0,025	1,38	528										
0,05	1,903	530	1,30	214								
0,075	2,66	531										
0,10	3,59	509	1,66	209	1,25	(91)	1,09	(35)	1,05	(20)	1,04	16
0,2	10,5	396	2,7	202	1,60	97	1,16	30	1,12	23	1,08	16
0,3	26,6	303	4,3	190	1,99	95	1,25	30	1,17	21	1,13	16
0,4	59,0	240	6,8	175	2,59	94	1,34	30	1,25	23	1,18	17
0,5	122,0	196	10,3	158	3,00	89	1,44	30	1,31	22		
0,6			15,4	142	4,06	92	1,54	30	1,38	22	1,28	17
0,7			22,6	128	4,88	87	1,65	29	1,47	23	1,33	17
0,8			31,8	116	6,04	84	1,76	29	1,57	23	1,39	17
1,0			64,8	96	8,35	75	2,02	29	1,72	22	1,50	17
$b_{\infty}$		530		214		96		30		22		17

100 g Lösungsmittel, die folgenden enthalten die gemessenen relativen Viskositäten und die aus der Gleichung (4) berechneten  $b$ -Werte. Man sieht, daß der physikalische Sinn bei nicht zu hochviskosen Produkten erhalten bleibt, insofern als man konstante Werte von  $b$  erhält, so daß man die Größe wirklich als „behindertes Volumen“ ansprechen kann. Die Nitrocellulosen 0 und 1 allerdings zeigen eine sehr deutliche Abnahme von  $b$  mit zunehmender Konzentration, was wohl ein Konkurrieren der gelösten Teilchen

um das Lösungsmittel bedeutet, ein Effekt der in der Tat zu einer Verkleinerung der Solvathülle führen muß. Man erreicht hier bessere Konstanz, wenn man zur nächsten Näherung in (5) übergeht. Auch hat sich bei den höheren Konzentrationen sehr hochviskoser Produkte ein dem Ansatz (5) in gewisser Hinsicht äquivalenter Exponentialansatz (42)

$$b = b_0 c^{-\mu c} \quad (6)$$

bewährt, wovon die Tabelle 2 einen Begriff geben möge, wo die Viskositäten des sehr hochviskosen Nitrates 1 in Butylacetat über einen großen Konzentrationsbereich

Tabelle 2. Viskositäten der Nitrocellulose 1 in Butylacetat.

$c$	$\eta_r$	$b$ beobachtet	$b$ berechnet	$c$	$\eta_r$	$b$ beobachtet	$b$ berechnet
0,05	1,3	214	240	0,5	10,3	158	158
0,10	1,65	209	229	0,6	15,4	142	141
0,2	2,7	202	209	0,7	22,6	128	129
0,3	4,3	190	191	0,8	31,8	116	119
0,4	6,8	175	174	1,0	64,8	96	100

$$\mu = 0,90; \dot{b}_0 = 250$$

zusammengestellt sind. Hier muß man zur Wiedergabe der Verhältnisse neben dem Volumen  $b_0$  noch eine *Kompressibilität* der Solvathülle heranziehen, die durch die Konstante  $\mu$  gemessen wird, ein Verfahren, das durchaus vergleichbar ist mit der von REINGANUM (41) vorgeschlagenen Verbesserung der VAN DER WAALSchen Zustandsgleichung.

Man sieht, daß im Gebiet höherer Konzentrationen eine ganze Reihe von Vorschlägen für eine brauchbare Wiedergabe der Messungen existieren, Vorschläge, die von verschiedenen physikalischen Voraussetzungen ausgehend zu recht ähnlichen Gleichungen führen. Daher wird die Schwierigkeit klar, in dem Gebiet konzentrierter Lösungen aus den Experimenten irgendwelche bündigen Schlüsse auf den Zustand und die Eigenschaften der gelösten Teilchen zu ziehen. Wenn man also den im folgenden zu besprechenden Zusammenhang zwischen Viskosität und Molekulargewicht überhaupt im gegenwärtigen Augenblick schon formelmäßig zu fassen versucht, dann muß man, wie besonders STAUDINGER es getan hat, sich von vorne herein auf die Untersuchung *verdünnter Lösungen* beschränken.

## b) Viskosität, Teilchengröße und Teilchengestalt.

Hier sind zunächst nochmals die schon erwähnten Arbeiten von BILTZ (3) an Stärkepräparaten, an Gelatine und an Suspensionen von Nachtblau zu erwähnen, die in der Behauptung gipfeln, „daß innerhalb hochdispenser Kolloide die Zähigkeit mit zunehmender Teilchengröße wächst“. Die Tabelle 3 möge für diese Behauptung einen Beleg liefern, der den Sinn des Zusammenhanges wohl außer Zweifel stellt, ohne aber auf die Feinheiten aufklärendes Licht zu werfen.

Auch OST (43) sowie BERL und BÜTLER (4) sind bei der Untersuchung von Celluloselösungen in SCHWEIZERS Reagens, von Nitrocellulose und Acetylcellulose zu einem ähnlichen Ergebnis gekommen.

Bei all diesen älteren Beobachtungen war aber die Forderung nach genügender Verdünnung des untersuchten Systems nicht so weitgehend erfüllt, wie es die Ausführungen des vorhergegangenen Abschnittes wünschenswert erscheinen lassen.

In dieser Richtung sind vielmehr erst die systematischen Untersuchungen STAUDINGERS (8) als einwandfrei anzusehen, zu deren Besprechung nunmehr übergegangen sei.

Sie führen zu dem Ergebnis, daß die spezifische Viskosität verdünnter Lösungen oder Suspensionen fadenförmiger Moleküle durch die Beziehung

$$\eta_{sp} = K_m \cdot M \cdot c \quad (7)$$

gegeben sei. Zum Teil drückt dieses *Viskositätsgesetz* den bereits beschriebenen Zusammenhang zwischen Viskosität und Konzentration aus, zum anderen Teil enthält es die Behauptung, daß die spezifische Viskosität solcher Systeme proportional dem Molekulargewicht  $M$  der gelösten Substanz, bei *starrer Stäbchenform* daher auch proportional der Kettenlänge ansteigt, wobei die Konstante  $K_m$  eine für jede polymer-homologe Reihe charakteristische Größe ist, die innerhalb der Reihe einen konstanten Wert besitzt, von Substanz zu Substanz aber sich ändert. Um einen Begriff von dem Verhalten dieser spezifischen Viskositätskon-

Tabelle 3. Viskositäten und Teilchengrößen einiger Sole nach W. BILTZ.

Stoffklasse	Grenzen der gemessenen Teilchengrößen	Grenzen der relativen Viskosität
Dextrine . . .	1200—22 000	1,034—1,545
Gelatine . . .	5650—18 500	1,04 —1,68
Nachtblau . . .	3600—11 000	1,12 — >2

Tabelle 4. Einige  $K_m$ -Werte für verschiedene polymerhomologe Reihen.

Stoff	$K_m$	Lösungsmittel
Paraffine (normal)	$1,14 \cdot 10^{-4}$	$\text{CCl}_4$
Polyprene . . .	$3,0 \cdot 10^{-4}$	—
Polyprane . . .	$3,0 \cdot 10^{-4}$	—
Polyisobutylene .	$1,75 \cdot 10^{-4}$	—
Polystyrole . . .	$1,8 \cdot 10^{-4}$	—
Polyindene . . .	$1,8 \cdot 10^{-4}$	—
Polyoxymethylene	$2,4 \cdot 10^{-4}$	Chloroform
Polyäthylenoxyde	$1,8 \cdot 10^{-4}$	Benzol
Triacetylcellulose	$11,0 \cdot 10^{-4}$	m-Kresol
Cellulose . . . .	$10,0 \cdot 10^{-4}$	SCHWEIZERS Reagens

stanten zu geben, sind in der Tabelle 4 die von STAUDINGER für verschiedenartige Kettenmoleküle erhaltenen Werte von  $K_m$  zusammengestellt (44).

Die große Bedeutung der Beziehung (7) ist klar. Wenn sie wirklich bis zu sehr großen Kettenlängen gültig bleibt, dann eröffnet

sich durch sie eine überaus einfache und sichere Bestimmung der Kettenlänge bzw. durch *Hinzufügung von Annahmen* über den Zusammenhang zwischen Kettenlänge und Molekulargewicht auch die Möglichkeit der Bestimmung des *Molekulargewichtes* hochmolekularer Substanzen einer Größe, die, wie schon erwähnt, durch andere Methoden im Augenblick nur mit geringer Sicherheit festgestellt werden kann. Diese Bedeutung hat STAUDINGER veranlaßt, die Beziehung (7) nicht nur im Gebiet der hochmolekularen langkettigen Stoffe zu verwenden, sondern sie auch im Gebiet wohlbekannter, niedrigmolekularer stäbchenförmiger Moleküle zu prüfen, um sie vor ihrer Anwendung auf unbekannte Systeme möglichst zu sichern.

Die Tabelle 5 zeigt die bei einem solchen Versuch erhaltenen Ergebnisse. Es wurden aus einem Gemisch normaler Paraffine

Tabelle 5. Spezifische Viskositäten und Molekulargewichte einiger normaler Paraffine.

Fractionen	Schmelzpunkt	Molekulargewicht kryoskopisch bestimmt	Ausflußzeit in Sekunden <sup>1</sup>	$\frac{\eta_r}{c}$	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$K_m$
I	48—50	336	26,10	1,039	0,039	$1,16 \cdot 10^{-4}$
II	54—62	435	26,28	1,046	0,046	$1,06 \cdot 10^{-4}$
III	63—71	521	26,575	1,058	0,058	$1,11 \cdot 10^{-4}$
IV	73—78	744	27,10	1,079	0,079	$1,06 \cdot 10^{-4}$
C <sub>32</sub> H <sub>66</sub>	70—71	450	26,54	1,056	0,056	$1,24 \cdot 10^{-4}$
C <sub>35</sub> H <sub>72</sub>	73—74	492	26,60	1,059	0,059	$1,20 \cdot 10^{-4}$

vier Fraktionen von verschiedenem Schmelzpunkt hergestellt, die gemeinsam mit den beiden reinen Kohlenwasserstoffen C<sub>32</sub>H<sub>66</sub> und C<sub>35</sub>H<sub>72</sub> in der ersten Spalte der Tabelle 5 enthalten sind. Die dritte Spalte zeigt das kryoskopisch in Benzol beobachtete Molekulargewicht, die vorletzte die in 1,4%iger Lösung bei 20<sup>0</sup> gemessene Größe

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = K_m \cdot M, \quad (8)$$

die wir als die *reduzierte spezifische Viskosität* bezeichnen wollen. Die letzte Spalte zeigt, daß in der Tat diese reduzierte spezifische Viskosität dem Molekulargewicht einigermaßen proportional gesetzt werden kann, so daß die Beziehung (7) im Bereich kurzer Ketten durch diese Messungen innerhalb der eingehaltenen Genauigkeitsgrenzen bestätigt ist.

Wie die 4. Spalte der Tabelle 5 zeigt, unterscheiden sich die Ausflußzeiten der beiden extremen Fraktionen im Mittelwert von 4 bis 5 Bestimmungen nur um etwa 1 sec (45), also nur um etwa das Zehnfache der bei solchen Messungen erreichbaren Genauigkeit. Bei der Bedeutung des Viskositätsgesetzes wäre es sicher vorteilhaft,

<sup>1</sup> Das reine Lösungsmittel CCl<sub>4</sub> beanspruchte 25,1 sec.



den *Absolutwert* des Unterschiedes zwischen den beiden extremen Produkten dadurch zu vergrößern, daß man zu einem entsprechend veränderten Apparat, z. B. zu einer längeren oder dünneren Kapillare übergeht<sup>1</sup>. Da das Viskositätsgesetz (7) nicht die direkt gemessenen relativen Viskositäten, sondern die durch Abzug von Eins resultierenden spezifischen Viskositäten enthält, muß man zur Erreichung genauer Werte von  $K_m$  die relativen Viskositäten *sehr genau* kennen, denn beim Dotriakontan z. B. würde ein Fehler von 1% in der relativen Viskosität schon einen solchen von 20% in der spezifischen Viskositätskonstante bedeuten. Hierdurch werden die in der letzten Spalte der Tabelle 5 festzustellenden Schwankungen wohl zum Teil bedingt sein; trotzdem erschiene aber eine möglichst exakte Überprüfung der fundamentalen STAUDINGERSCHEN Gleichung (7) gewiß erwünscht.

Die spezifische Viskosität eines normalen Kohlenwasserstoffes setzt sich nach STAUDINGER additiv aus den einzelnen Beiträgen der Methylengruppen zusammen (46). Sie ist in Tetrachlorkohlenstoff und auch in anderen Lösungsmitteln von der Temperatur praktisch unabhängig, wie die Zahlen der Tabelle 6 zeigen mögen, in der die spezifische Viskosität des Kohlenwasserstoffes  $C_{35}H_{72}$  bei verschiedenen Konzentrationen und verschiedenen Temperaturen enthalten sind.

Tabelle 6. Viskositätsmessungen an Pentatriakontan  
(Molekulargewicht = 492) in  $CCl_4$  nach H. STAUDINGER und E. OCHIALI.

Konzentration %	Grundmolarität	$\frac{\eta_{sp}}{c} = \eta_{sp} (1,4\%)$			
		25°	35°	45°	55°
1,4	1	0,055	0,059	0,050	0,051
2,1	1,5	0,055	0,057	0,057	0,057
2,8	2,0	0,059	0,062	0,060	0,055

Maßgebend für die Viskosität sind also in diesem Sinne zwei Größen, die *Art des einzelnen Kettengliedes* und die *Zahl* der im Molekül vorhandenen Glieder dieses Grundbausteines. Um diese Teilung recht deutlich hervortreten zu lassen, hat STAUDINGER bei der Untersuchung verschiedener polymerhomologer Reihen immer Lösungen miteinander verglichen, welche in bezug auf den Kettenbaustein molar sind, und sie *grundmolare* Lösungen genannt. Bei Paraffinen, wo die Methylengruppe als Kettenglied anzusehen ist, beträgt daher die Konzentration einer grundmolaren Lösung 14 g pro Liter, bei Polystyrolen 104 g, bei Polyindenen 116 g usw.

STAUDINGER konnte ferner feststellen, daß neben dieser einfachen Additivitätsregel für die in der Kette selbst enthaltenen *gleichartigen* Glieder auch bei *Derivaten* der normalen Paraffine wie Estern, Ketonen, Fettsäuren, Alkoholen usw. interessante einfache Beziehungen in dem Sinne gelten, daß sich die Viskosität solcher Ketten zusammensetzen läßt aus einem Beitrag  $n \cdot \gamma$ , der von der Kette geliefert wird und das  $n$ -fache der spezifischen Viskosität des Grundbausteines beträgt, und einem Beitrag  $x$ , der für die Fremdgruppe charakteristisch ist. Es wird also in grundmolarer Lösung

$$\eta_{sp} = n \cdot \gamma + x. \quad (9)$$

<sup>1</sup> Herrn Professor K. H. MEYER verdanken wir die freundliche Mitteilung, daß er mit derartigen Messungen beschäftigt ist, deren Ergebnis man mit großem Interesse entgegensehen darf.

Die für die einzelnen Fremdgruppen charakteristischen Inkremente  $\alpha$  sind von der Natur dieser Gruppe und vom Lösungsmittel abhängig. Die Abb. 3 gibt einen Überblick über das bisher von STAUDINGER gesammelte Versuchsmaterial. Die gleiche Neigung der einzelnen Geraden zeigt, daß in der Tat die Kettenglieder unabhängig von den vorhandenen Substituenten die gleiche  $K_m$ -Konstante maßgebend ist, während sich

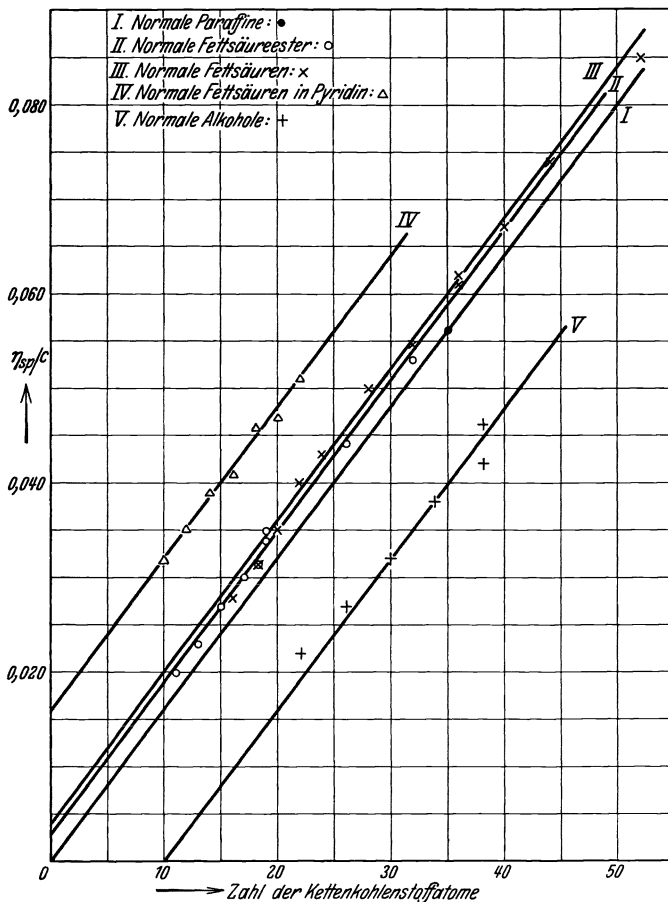


Abb. 3. Reduzierte spezifische Viskositäten verschiedener fadenförmiger Moleküle.

die verschiedenartigen Derivate durch verschiedene Lage der Geraden im Koordinatensystem kennzeichnen.

Das gesamte zur Verfügung stehende Material ist in dem grundlegenden Buch von H. STAUDINGER ausführlich diskutiert und läßt wohl keinen Zweifel darüber zu, daß bei kurzen Kettenlängen innerhalb der dort beanspruchten Genauigkeit die Proportionalität zwischen reduzierter spezifischer Viskosität und Molekulargewicht gilt. Auch die übrigen auf Derivate der normalen Paraffine bezüglichen Additivitätsregeln sind in dem dort angegebenen Bereich durch Versuche bestens belegt.

Außerordentlich wichtig ist nun die Frage, wie weit eine Extrapolation dieser im Gebiet kleiner Moleküle geprüften Viskositätsgesetze auf *Hemikolloide* von mäßigem Polymerisationsgrad und auf wirkliche Hochpolymere von außerordentlich hohem Polymerisationsgrad — auf *Eukolloide* — zulässig erscheint.

Solange man das Molekulargewicht auf einem anderen Weg — durch Messung des osmotischen Druckes oder durch chemisch-analytische Methoden — bestimmen kann, läßt sich die Brauchbarkeit der Beziehung (7) direkt prüfen. Diese Prüfung hat STAUDINGER in zahlreichen Fällen durchgeführt, von denen hier einige als Beispiel für die erreichte Genauigkeit und für die gefundene Übereinstimmung angeführt seien.

Zunächst ist zu bemerken, daß man es im Gebiet der höher- und hochmolekularen Verbindungen — der Hemi- und Eukolloide — niemals mit reinen Substanzen im Sinne der präparativen Chemie, sondern stets mit *Gemischen* zu tun hat, die je nach Natur und Herstellung des zu untersuchenden Produktes mehr oder weniger ungleichmäßig sein können (47).

Das Vorliegen eines Gemisches wirkt sich nun in ganz verschiedener Weise auf das Resultat einer Molekulargewichtsbestimmung aus, je nachdem, ob dieses mit Hilfe des osmotischen Druckes — d. h. im Umweg über die Teilchenzahl — oder mit Hilfe der Viskosität nach Gleichung (7) durchgeführt wird. Denn der osmotische Druck und die ihm bei kleinen Konzentrationen proportionale Dampfdruckerniedrigung bzw. Siedepunkt-erhöhung oder Gefrierpunktdepression sind *umgekehrt proportional* dem Teilchengewicht der gelösten Substanz, die Viskosität jedoch nach der Beziehung (7) *direkt proportional*. Diese verschiedene Abhängigkeit wirkt sich bei Mittelwertbildungen in der Richtung aus, daß geringe Zusätze eines höher polymeren Anteiles zwar die Viskosität schon merklich beeinflussen, das osmotisch bestimmte Molekulargewicht jedoch so gut wie unverändert lassen.

STAUDINGER hat in der Tat festgestellt, daß eine Übereinstimmung zwischen dem kryoskopisch und viskosimetrisch bestimmten Molekulargewicht bei Gemischen nicht vorliegt, bei zunehmender Fraktionierung sich aber in immer höherem Maße einstellt. Die

Tabelle 7. Einige unfraktionierte hemikolloide Polystyrole und einige einheitliche Fraktionen.

Probe	Kryoskopisches Durchschnittsmolekulargewicht in Benzol	$K_m$
Unfraktioniertes Gemisch B	2500	$3,3 \cdot 10^{-4}$
„ „ „ H	2950	$3,1 \cdot 10^{-4}$
Fraktion . . . . . B	2550	$2,8 \cdot 10^{-4}$
„ . . . . . H	3000	$2,2 \cdot 10^{-4}$
Polystyrolcarbonsäure:		
schlecht fraktioniert . . A	5500	$3,5 \cdot 10^{-4}$
„ „ . . B	8000	$3,3 \cdot 10^{-4}$
gut fraktioniert . . . A	7000	$1,8 \cdot 10^{-4}$
„ „ . . . B	12200	$1,9 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 7 gibt — in Verein mit Tabelle 4 — ein schönes Beispiel für diesen Befund.

Kryoskopische Bestimmungen lassen sich bei genügender Sorgfalt bis zu einem Teilchengewicht von etwa 10000 ausführen, wobei allerdings die Fehlergrenze auf 15—20% veranschlagt werden muß. STAUDINGER hat an fraktioniertem Polystyrol in Benzol, Dioxan und

Campher kryoskopische Bestimmungen in großer Zahl durchgeführt und durch Mittelwertbildung aus mehreren Beobachtungen eine

Tabelle 8. Die  $K_m$ -Konstanten einiger Hemipolystyrole, deren Molekulargewicht auch kryoskopisch bestimmt werden konnte.

Substanz	Durchschnittsmolekulargewicht kryoskopisch in Benzol	$K_m$ bei 20° in Benzol
Unfraktioniertes Gemisch	2950	$3,1 \cdot 10^{-4}$
Fraktion 1 . . . . .	1750	$3,5 \cdot 10^{-4}$
„ 10 . . . . .	3000	$2,6 \cdot 10^{-4}$
„ 12 . . . . .	4600	$2,3 \cdot 10^{-4}$
„ 14 . . . . .	5300	$2,2 \cdot 10^{-4}$
„ 15 . . . . .	4900	$3,3 \cdot 10^{-4}$

Genauigkeit von etwa 10% erreicht. Gleichzeitige Viskositätsmessungen führten ihn zu dem Schluß, daß auch hier die Proportionalität zwischen  $\eta_{sp}$  und dem Molekulargewicht gut gewahrt ist, wenn man genügend sorgfältig fraktionierte Produkte vor sich hat. Die Tabelle 8 enthält einige Zahlen, die für ein unfraktioniertes Gemisch und für fünf Fraktionen gelten, deren Molekulargewichte zwischen 2000 und 5000 liegen; man erkennt aus der dritten Spalte, daß in der Tat hier für die Konstante  $K_m$ -Werte herauskommen, die nicht allzu sehr schwanken (von 2,2—3,5), also

Tabelle 9.  $K_m$ -Konstanten einiger Polyoxymethylen-dimethyläther, deren Molekulargewicht kryoskopisch und chemisch bestimmt werden konnte.

Polymerisationsgrad der Probe	Molekulargewicht		$K_m$ in Formamid bei 145° in 3%iger Lösung
	kryoskopisch in Campher	chemisch aus dem Formaldehydgehalt und aus der Endgruppe	
9	302	316	$0,7 \cdot 10^{-4}$
23	650	736	$0,95 \cdot 10^{-4}$
33	1010	1036	$0,9 \cdot 10^{-4}$
50	1610	1546	$0,7 \cdot 10^{-4}$
100	2950	3046	$0,8 \cdot 10^{-4}$
100	2950	3046	$0,8 \cdot 10^{-4}$

eine *größenordnungsmäßige* Bestimmung des Teilchengewichtes solcher Polystyrole gestatten würden. Ein ähnlicher Zusammenhang ergab sich auch bei Polyoxymethylen-dimethyläthern von verschiedenem Polymerisationsgrad, deren Molekulargewicht sich kryoskopisch und chemisch — durch Bestimmung des Formaldehydgehaltes — einwandfrei feststellen läßt. Die Tabelle 9 zeigt die erhaltenen Zahlen, denen man entnehmen kann, daß innerhalb eines Bereiches von 300—3000 die  $K_m$ -Konstante zwischen 0,7—0,95 schwankt, sich also ebenfalls für eine *größenordnungsmäßige* Bestimmung des Teilchengewichtes eignet.

Beim Hemipolyäthylenoxyd hat STAUDINGER gleichfalls umfangreiche Messungen durchgeführt, die sich auf verschiedene Polymerisationsgrade, Lösungsmittel, Konzentrationen und Temperaturen erstrecken. Als Beispiel mögen die in der Tabelle 10 enthaltenen Zahlen dienen, aus denen wiederum hervorgeht, daß zwar an (7) nicht die Ansprüche einer exakten Gesetzmäßigkeit gestellt werden dürfen,

daß aber eine angenäherte Bestimmung der Teilchengröße *hemikolloider Stoffe* aus der spezifischen Viskosität durchaus möglich erscheint.

Wenn man die  $K_m$ -Konstante der Polyäthylenoxyde nach den früher erwähnten, von STAUDINGER entwickelten Additivitätsregeln zu berechnen versucht, stößt man bei Annahme *gerader* Kettenform auf eine gewisse Schwierigkeit; man erhält nämlich an Stelle des experimentell gefundenen Wertes von

$$K_m = 2,5 \cdot 10^{-4}$$

die Zahl

$$K_m = 1,8 \cdot 10^{-4}$$

STAUDINGER führt dies darauf zurück, daß die Polyäthylenoxydketten nicht gestreckt sind, sondern eine „Mäanderform“ haben, ein Gedanke, der auch mit den Ergebnissen der röntgenoptischen Untersuchung im festen Zustand in bestem Einklang steht (12).

Tabelle 10.  $K_m$ -Konstanten einiger Polyäthylenoxyd-dihydrate, deren Molekulargewicht auch kryoskopisch gemessen werden konnte.

Polymerisationsgrad der Probe	Molekulargewicht kryoskopisch in Dioxan	$K_m$ bei 20° in	
		Dioxan	Wasser
20	920	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$
27	1200	—	—
35	1540	—	$2,3 \cdot 10^{-4}$
51	2260	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$
56	2500	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$
64	2830	$1,7 \cdot 10^{-4}$	—
145	6400	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$
295	13000	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 11.  $K_m$ -Konstanten einiger hemikolloider Polyprene, deren Molekulargewicht auch kryoskopisch bestimmt werden konnte.

Substanz	Molekulargewicht kryoskopisch in Benzol	$K_m$ bei 20° in Benzol 0,25 grundmolare Lösung
Kautschuk, in Tetralin abgebaut . . . . .	3400	$3,1 \cdot 10^{-4}$
„ „ „ Xylol „ . . . . .	4250	$2,7 \cdot 10^{-4}$
Guttapercha, „ Tetralin „ . . . . .	6400	$3,2 \cdot 10^{-4}$
„ „ „ Xylol „ . . . . .	2700	$3,0 \cdot 10^{-4}$

Neben dieser an *synthetischen Hemikolloiden* von kryoskopisch oder chemisch bestimmbarern Molekulargewicht angestellten Prüfung der Beziehung (7) seien nunmehr Beobachtungen angeführt, die von verschiedenen Forschern, besonders aber von STAUDINGER an *abgebauten hochpolymeren Substanzen* angestellt wurden.

Zunächst zeigt die Tabelle 11 die  $K_m$ -Konstan-

Tabelle 12.  $K_m$ -Konstanten einiger hemikolloider Polyprane, deren Molekulargewicht auch kryoskopisch bestimmt werden konnte.

Substanz	Molekulargewicht kryoskopisch	$K_m$ in Tetralin
Hydrobalata . . . . .	5360	$3,0 \cdot 10^{-4}$
Hydrokautschuk 1 . . . . .	1600	$3,0 \cdot 10^{-4}$
„ 2 . . . . .	2700	$3,4 \cdot 10^{-4}$
„ 3 . . . . .	4550	$2,6 \cdot 10^{-4}$

ten hemikolloider Polyprane, die Tabelle 12 die einiger hydrierter Produkte dieser Klasse, der sog. Polyprane; die Tabelle 13 enthält die kryoskopisch bestimmten Molekulargewichte einiger abgebauter

Triacetylcellulosen und die aus  $\eta_{sp}$  sich ergebenden  $K_m$ -Werte; man stellt in allen drei Fällen Schwankungsbereiche von 15—25 % fest und gelangt daher zur gleichen Anschauung über die Bedeutung dieser

Tabelle 13.  $K_m$ -Konstanten einiger hemikolloider Poly-triacetyl-celloglucan-diacetate, deren Molekulargewicht auch kryoskopisch bestimmt werden konnte.

Substanz	Molekulargewicht kryoskopisch in Dioxan	$K_m$ in m-Kresol bei 20°
Fraktionen einer bei 80° nach H. Osr acetylierten Baumwolle (13 Std.)		
Fraktion 1 . . . .	2890	$12,8 \cdot 10^{-4}$
„ 2 . . . .	2490	$11,0 \cdot 10^{-4}$
„ 3 . . . .	2390	$12,2 \cdot 10^{-4}$
„ 4 . . . .	1810	$11,0 \cdot 10^{-4}$
„ 5 . . . .	1520	$11,8 \cdot 10^{-4}$
„ 6 . . . .	1420	$10,3 \cdot 10^{-4}$
„ 7 . . . .	1290	$12,2 \cdot 10^{-4}$
„ 8 . . . .	1150	$11,7 \cdot 10^{-4}$

Größe wie bei den künstlich hergestellten Hemikolloiden.

STAUDINGER hat auch eine Reihe von Versuchen darüber angestellt, wie sich die Viskosität hemikolloider Lösungen von Cellulose in SCHWEIZERS Reagens zu den Lösungen der entsprechenden Triacetate verhält. Zu diesem Zweck wurden zunächst Triacetatfraktionen von

möglicher Gleichmäßigkeit hergestellt und die Molekulargewichte kryoskopisch sowie viskosimetrisch bestimmt; dann wurden diese Produkte unter so milden Bedingungen verseift, daß ein Abbau der Celluloseketten bei diesem Prozeß unwahrscheinlich bleibt. Die dabei entstehenden Cellulosen

verschiedener Polymerisationsstufen wurden dann in SCHWEIZERS Reagens gelöst und ihre Viskosität bestimmt. Die Tabelle 14 enthält einige diesbezügliche Zahlen, aus denen man ersehen kann, daß die auf diese Weise für die Cellulosen selbst resultierende  $K_m$ -Konstante innerhalb eines Molekulargewichtsbereiches von 4300—22000 von etwa 10,5 bis 11,7 schwankt, was den früher bereits festgestellten Verhältnissen entspricht.

Tabelle 14. Zusammenhang der  $K_m$ -Konstanten von hemikolloiden Polycelloglucan-dihydraten mit dem aus der  $K_m$ -Konstante hemikolloider Acetylcellulosen berechneten Molekulargewicht dieser Stoffe.

Polymerisationsgrad des Ausgangsacetates	Molekulargewicht des Acetates unter der Annahme $K_m = 11 \cdot 10^{-4}$	$K_m$ des aus diesem Acetat durch Verseifung gewonnenen Hydrates
15	4300	$11,7 \cdot 10^{-4}$
38	11000 <sup>1</sup>	$11,5 \cdot 10^{-4}$
54	15000 <sup>1</sup>	$11,4 \cdot 10^{-4}$
76	21800 <sup>1</sup>	$10,5 \cdot 10^{-4}$

Schließlich sei noch die  $K_m$ -Konstante einiger Nitrocellulosen von verschiedenem Polymerisationsgrad wiedergegeben, die durch Nitrierung von verschiedenartig abgebauter Cellulose erhalten worden sind. Allerdings muß bei der Verwertung dieser Zahlen zur Prüfung der Beziehung (7) angenommen werden, daß sich der Polymerisationsgrad der Probe während der Nitrierung nicht ändert, eine Annahme, die STAUDINGER

<sup>1</sup> Für diese Molekulargewichte muß der aus der Tabelle 13 sich ergebende mittlere  $K_m$ -Wert von  $11 \cdot 10^{-4}$  extrapolatorisch verwendet werden, weil hier eine Prüfung durch kryoskopisch gemessene Molekulargewichte nicht mehr möglich ist.

auch seinen Überlegungen unterstellt. Tut man dies, so erhält man die in der dritten Spalte der Tabelle 15 aufgeführten  $K_m$ -Werte, die innerhalb eines Molekulargewichtsbereiches von 600—11 300 zwischen 11,3 und 16,8 schwanken; also schon nur mehr eine mäßige Konstanz zeigen.

Insgesamt erweckt das für die hemikolloiden Substanzen vorliegende experimentelle Material durchaus den Eindruck, daß in ihrem Bereich die Beziehung (7) zwar nicht den Charakter einer exakten Gesetzmäßigkeit beanspruchen kann, aber immerhin als brauchbare Regel anzusehen ist.

Weniger vollständig und abgerundet ist leider die gegenwärtige Tatsachenkenntnis hinsichtlich des Verhaltens wirklich hochpolymerer Stoffe, die im Anschluß an STAUDINGER als *Eukolloide* bezeichnet werden.

STAUDINGER hat auch für diese Körperklasse die Gültigkeit der Beziehung (7) postuliert, wenn die Messung der Viskosität in so verdünnter Lösung erfolgt, daß sich keine Abweichungen vom HAGEN-FOISEUIL-LESCHEN Gesetz geltend machen, was im allgemeinen erfüllt ist, wenn die spezifische Viskosität nicht über 0,3—0,4 ansteigt. Wenn sich

Gleichung (7) auch in diesem Gebiet als brauchbar erweist, dann kommt ihr eine außerordentliche Bedeutung zu, denn dann wäre für eine Klasse von Körpern, deren Teilchengröße man gegenwärtig nur mit großer Unsicherheit angeben kann, eine einfache und zuverlässige Bestimmungsmethode geschaffen. Es ist daher besonders wichtig, an dem vorliegenden Material die Verlässlichkeit einer solchen Extrapolation zu prüfen. Leider stehen nur wenig Zahlen zur Verfügung, die hierfür dienlich sein können; sie seien im folgenden kurz zusammengestellt.

Es ist bekannt, daß man beim Polymerisieren von Styrol um so viskosere, festere und schwerer lösliche Produkte erhält, je niedriger die Temperatur gehalten wird, bei welcher sich die Polymerisation vollzieht. Es ist unzweifelhaft, daß dieser Unterschied darauf zurückzuführen ist, daß man bei niedrigen Temperaturen höher polymere Produkte erhält; wie aber das Molekulargewicht *im einzelnen* mit den

Tabelle 15.  $K_m$ -Werte einiger hemikolloider Cellulosenitrate in Butylacetat. Die Molekulargewichte konnten hier nicht direkt kryoskopisch ermittelt werden; es wurden vielmehr aus Acetaten von einigermaßen bekanntem Molekulargewichten Hydrate und aus diesen die entsprechenden Nitrate hergestellt.

Polymerisationsgrad	Durchschnittsmolekulargewicht	$K_m$ bei 20° in Butylacetat
2	594 (direkt gemessen)	12,5—13,0 · 10 <sup>-4</sup>
5	1485	11,6—11,9 · 10 <sup>-4</sup>
11	3265	11,3 · 10 <sup>-4</sup>
24	7130 <sup>1</sup>	15,4 · 10 <sup>-4</sup>
38	11285 <sup>1</sup>	13,3—16,8 · 10 <sup>-4</sup>
76	22570 <sup>1</sup>	13,7—14,6 · 10 <sup>-4</sup>

<sup>1</sup> Bei der Berechnung dieser direkt nicht bestimmten Molekulargewichte wurde die für hemikolloide Acetate nach Tabelle 13 ermittelte  $K_m$ -Konstante von 11 · 10<sup>-4</sup> auch für Produkte von etwa 10-fachem Molekulargewicht extrapoliert.

Polymerisationsbedingungen ansteigt, ist nicht bekannt. Die Tabelle 16 gibt die Eigenschaften einiger Polystyrole wieder, die bei verschiedener Temperatur hergestellt worden sind, und zeigt, daß mit abnehmender Reaktionstemperatur die Zeichen für steigende Polymerisationsgrade immer deutlicher werden. Die in der Spalte 2 der Tabelle 16 enthaltenen Molekulargewichte sind aus der Viskosität der Proben in

Tabelle 16. Physikalische Eigenschaften einiger Polystyrole.

Substanz	Molekulargewicht	Aussehen nach dem Ausfällen	Sinterungspunkt	Löslichkeit in Äther
Dimeres Styrol . . . . .	208	flüssig	flüssig	leicht löslich
Trimeres Styrol . . . . .	312	"	"	" "
Hemikolloid mit SnCl <sub>4</sub> polymerisiert . . . . .	3 000	weißes Pulver	105—110 <sup>0</sup>	löslich
Bei 150 <sup>0</sup> unter N <sub>2</sub> polymerisiert	24 000	" "	120—130 <sup>0</sup>	teilweise lösl.
Bei 100 <sup>0</sup> unter N <sub>2</sub> "	120 000	weißfaserig	160—180 <sup>0</sup>	unlöslich
Bei 20 <sup>0</sup> in Luft "	200 000	"	>180 <sup>0</sup>	"
Bei 20 <sup>0</sup> unter N <sub>2</sub> "	600 000	"	>180 <sup>0</sup>	nicht löslich

Benzol unter der Annahme berechnet, daß die für hemikolloide Produkte gefundene Konstante von  $1,8 \cdot 10^{-4}$  auch für diese Substanzen von erheblich höherem Polymerisationsgrad gelten. Versuche, die Gültigkeit dieser Annahme beim Polystyrol dadurch zu prüfen, daß durch osmotische oder Diffusionsmessungen die Teilchengrößen der Eukolloide bestimmt worden wären, liegen zur Zeit noch nicht vor, wären aber von großer Wichtigkeit für die Sicherung dieser fundamentalen Annahme. STAUDINGER hat das Verhalten der höchstpolymeren Produkte in verschiedenen Lösungsmitteln — Benzol, CCl<sub>4</sub> und Tetralin — eingehend untersucht und festgestellt, daß schon bei sehr geringen Konzentrationen Abweichungen vom HAGEN-POISEUILLESchen Gesetz eintreten, die zu großer Vorsicht bei allen Schlüssen mahnen, welche aus Viskositätsmessungen gezogen werden. Erst bei ganz verdünnten Lösungen erhält man Unabhängigkeit vom Geschwindigkeitsgefälle. Die Abhängigkeit der Viskosität von der Konzentration und der Temperatur hat STAUDINGER bei den eukolloiden Polystyrolen eingehend untersucht.

Über Eupolyäthylenoxyde und Eupolyoxymethylene liegen keine Viskositätsmessungen unter gleichzeitiger anderweitiger Molekulargewichtsbestimmung vor, so daß auch hier die Gültigkeit der STAUDINGERSchen Gleichung (7) im Gebiet der Hochpolymeren nicht geprüft werden kann. Das höchste kryoskopisch noch gemessene Polyäthylenoxyd ergab in Dioxan Depressionen von etwa 0,01<sup>0</sup> mit Fehlern zwischen 0,004 und 0,005<sup>0</sup>. Dies entspricht einem mittleren Molekulargewicht von 10 000 mit einer Fehlengrenze von etwa 50%. Durch Häufung der Ablesungen ließ sich aber auch hier der Fehler bis auf etwa 20% herabdrücken. Bei höher polymeren Gliedern liegen keine Messungen mehr vor. Die  $K_m$ -Konstante eines Produktes vom Molekulargewicht 13 000 betrug  $1,5 \cdot 10^{-4}$ , während die eines Hemikolloides von etwa 1000 den Wert  $1,2 \cdot 10^{-4}$  besaß.

Beim natürlichen Kautschuk und seinen Abbauprodukten ergaben sich unter Verwendung der an hemikolloiden Produkten erhaltenen  $K_m$ -Konstanten die in der Tabelle 17



Tabelle 17. Viskosimetrisch durch Extrapolation von (7) berechnete Molekulargewichte verschiedener Kautschukproben.

Substanz	Molekulargewicht aus $K_m = 3 \cdot 10^{-4}$	Polymerisationsgrad
HEVEA-CRÈPE-Kautschuk . . . . .	180 000	2600
Kautschuk (schwer lösliche Fraktion) . . . . .	140 000	2000
„ (leicht lösliche Fraktion) . . . . .	50 000	750
Mastizierter Kautschuk . . . . .	25 000	370
Bei 60° an der Luft oxydierter Kautschuk . . .	11 700	170

enthaltenen Teilchengewichte. Eine Überprüfung durch anderweitige Messungen liegt zur Zeit noch nicht vor.

Über das relativ beste Material zur Prüfung der vorliegenden Frage verfügt man bei den eukolloiden Acetylcellulosen. Hier kann man nämlich nach der Methode von BERGMANN-MACHEMER (48) durch Verseifung und Bestimmung der Jodzahl auch bei relativ hochpolymeren Produkten auf chemischem Weg noch das Molekulargewicht einigermaßen verlässlich bestimmen und die Übereinstimmung mit den viskosimetrischen Ergebnissen prüfen. Die Tabelle 18,

Tabelle 18. Einige nach BERGMANN-MACHEMER bestimmte Molekulargewichte von höherpolymeren Triacetylcellulosen nebst den daraus errechneten  $K_m$ -Werten. (Verseifung bei Zimmertemperatur 3 Stunden; Oxydation bei Zimmertemperatur 2 Stunden).

Substanz	Stunden	Molekulargewicht aus der Jodzahl	$K_m$ in m-Kresol
Bei 60° mit $ZnCl_2$ acetyliert	4	23 300	$16,7 \cdot 10^{-4}$
„ 60° „ „ „	6	25 600	$13,7 \cdot 10^{-4}$
„ 60° „ „ „	9	23 300	$11,8 \cdot 10^{-4}$
„ 60° „ „ „	12	18 200	$8,3 \cdot 10^{-4}$
„ 60° „ „ „	17	10 900	$12,0 \cdot 10^{-4}$
„ 60° „ „ „	22	8 400	$10,4 \cdot 10^{-4}$

welche die von STAUDINGER bei dieser Prüfung erhaltenen Zahlen wiedergibt, zeigt, daß man im Bereich vom Molekulargewicht 2000 bis höchstens 15 000 eine ungefähre Übereinstimmung erhält. Darüber hinaus jedoch liefern die beiden Methoden — die chemische und die viskosimetrische — kein gleichlautendes Ergebnis, ein Umstand, dessen Ursachen noch nicht aufgeklärt sind, der aber bei der Anwendung beider Methoden im eukolloiden Gebiet zur Vorsicht mahnen wird.

Neben der chemischen Molekulargewichtsbestimmung sind in der letzten Zeit von R. O. HERZOG und A. DERIPASKO (49) an einigen hochpolymeren Acetylcellulosen *osmotische Messungen* zur Bestimmung des Molekulargewichts angestellt worden; die Lösungen waren jedoch

relativ konzentriert und man kann daher nicht ganz sicher sein, ob in ihnen nicht schon eine merkliche Schwarmbildung vorgelegen hat. Vergleicht man aber die osmotischen Teilchengewichte, die in 1%igen Lösungen erhalten wurden, mit den viskosimetrischen, die in erheblich verdünnteren gemessen worden sind, so erhält man die in der Tabelle 19 wiedergegebenen Zahlen, aus denen hervorgeht, daß für

Tabelle 19. Einige osmotisch bestimmte Molekulargewichte eukolloider Acetylcellulosen nebst den sich hieraus ergebenden  $K_m$ -Konstanten nach R. O. HERZOG und A. DERIPASKO.

Bezeichnung der Probe	Osmotisch bestimmtes Molekulargewicht	$K_m$ -Wert in Methylglykol bei 20°
<i>AIII</i> M	74 000	$9,5 \cdot 10^{-4}$
<i>MII</i>	55 300	$10,4 \cdot 10^{-4}$
<i>CII</i>	22 650	$10,6 \cdot 10^{-4}$

diesen Fall die  $K_m$ -Konstante der *hemikolloiden Acetate*, die von STAUDINGER zu  $11 \cdot 10^{-4}$  bestimmt worden ist, mit der hier sich für eukolloide ergebenden von etwa  $10 \cdot 10^{-4}$  recht gut übereinstimmt. Dies ist also ein Fall, in welchem die Gültigkeit der Beziehung (7) bis ins eukolloide Gebiet geprüft wurde, allerdings ist die Prüfung in nicht völlig einwandfreier Weise erfolgt.

Bei den Lösungen von Cellulose in SCHWEIZERS Reagens und bei den Cellulosenitratn liegen leider Bestimmungen oder

Abschätzungen der Teilchengrößen, die eine Gültigkeit der STAUDINGERSchen Gleichung in dem Gebiet der Eukolloide sicherstellen würden, noch nicht vor.

Ein anderes Resultat liefert eine Untersuchung von E. H. BÜCHNER und P. J. P. SAMWELL (50), in der ebenfalls eine Prüfung der STAUDINGERSchen Gleichung durch gleichzeitige Messung von osmotischem Druck und Viskosität angestrebt wurde. Der osmotische Druck wurde nach der Methode von VAN CAMPEN (51) bestimmt, die gegen allerlei Einwände besser geschützt erscheint, als die gewöhnliche statische Steighöhenmethode. Es wurden 11 verschiedene Acetylcellulosen untersucht, deren Teilchengewichte zwischen 35000 und 45000 lagen; die in acetonischer Lösung gemessenen spezifischen Viskositäten variierten von 1,28 bis 4,01 ohne irgendeinen merklichen Zusammenhang mit der osmotisch bestimmten Teilchengröße zu zeigen. Wenn auch bei diesen Viskositätsmessungen sicherlich die Konzentrationen so hoch sind, daß man sich nicht mehr im Gebiet verdünnter Lösungen befindet, so ist doch nicht leicht zu verstehen, wie zwei Proben, die nach dem osmotischen Befund Teilchengewichte von 33500 und 36200 haben, in Lösungen von gleicher Konzentration (1%) spezifische Viskositäten von 1,28 und 4,01 zeigen können. Dieser Befund widerspricht also zunächst der Beziehung (7) und es wird von großem Interesse sein, zu sehen, nach welcher Richtung sich dieser Widerspruch durch künftige Versuche klärt.

Eine weitere Untersuchung, aus der hervorzugehen scheint, daß die STAUDINGERSche Gleichung zwar im Gebiet der Hemikolloiden verlässliche Resultate liefert, beim Übergang zu den Eukolloiden

jedoch versagt, stammt von E. O. KRÄMER und F. J. VAN NATTA (52). Diese Autoren haben polymere  $\omega$ -Oxycarbonsäureester hergestellt, deren Molekulargewichte noch bis zu relativ hohen Werten durch Titration der endständigen Carboxylgruppen sicher bestimmt werden konnten. Die auf diese Weise erhaltenen Zahlen wurden im hemikolloiden Bereich durch ebullioskopische Bestimmungen, im eukolloiden mit Hilfe der Ultrazentrifuge geprüft und richtig befunden. An sieben Proben von guter Einheitlichkeit wurde die spezifische Viskosität in sehr verdünnter Tetrachloräthanlösung bei 25<sup>0</sup> und 50<sup>0</sup> bestimmt. Bis in die Gegend von etwa 15 000 ist die Proportionalität zwischen spezifischer Viskosität und Molekulargewicht gut gewahrt. Oberhalb 17 000 jedoch beginnt sich die Kurve deutlich nach oben zu krümmen, was auf ein rascheres Ansteigen der Viskosität hinweist. Bei den ganz kurzen Gliedern macht sich im Sinne von STAUDINGER der störende Einfluß der Endgruppen geltend. Die Autoren kommen zu dem Schluß, daß ihre Beobachtung eine Extrapolation der Gleichung (7) in das eukolloide Gebiet recht bedenklich erscheinen lassen.

Wenn man noch einmal die zur Zeit verfügbaren empirischen Daten überblickt, so wird man den Eindruck etwa wie folgt zusammenfassen dürfen:

Nach mehreren Tastversuchen verschiedener Autoren hat STAUDINGER durch die Aufstellung seiner Beziehung der Frage nach dem Zusammenhang zwischen Viskosität und Molekulargewicht eine bestimmte Richtung gegeben und die Entwicklung dieses Gebietes in lebhafteren Fluß gebracht. Bei kurzen Ketten ist der Einfluß der Endgruppen zu berücksichtigen und bewirkt eine gewisse Modifikation der Gleichung (7); im hemikolloiden Gebiet gibt sie, soweit die Versuchsergebnisse heute reichen, die Erfahrung gut wieder. Für die Beurteilung im Bereich eukolloider Stoffe liegen widersprechende experimentelle Befunde vor, die im Augenblick eine endgültige Stellungnahme verfrüht erscheinen lassen.

Gerade bei dieser Sachlage ist es nun von großer Wichtigkeit, auch die *gedankliche Analyse* des zu erforschenden Zusammenhanges möglichst weit zu treiben und die Frage aufzuwerfen, zu welchen Beziehungen zwischen Viskosität und Molekulargewicht die hydrodynamische Behandlung verdünnter Lösungen führt.

### **3. Die theoretische Analyse des Zustandekommens der Viskosität von Lösungen.**

Noch bevor die in 2. unter a) und b) geschilderte experimentelle Bearbeitung unseres Gegenstandes einsetzte, hatte EINSTEIN in seiner Dissertation (55) für die Zwecke „einer neuen Bestimmung der Moleküldimensionen“ mittels der theoretischen Hydrodynamik *die Frage beantwortet*, wie die Zähigkeit einer reinen Flüssigkeit

durch in ihr suspendierte, starre und kugelförmige Teilchen geändert wird, d. h. *wie die Viskosität einer Lösung zustande kommt*. Im wesentlichen handelt es sich hierbei um die Berechnung der Modifikation der allgemeinsten (vorgegebenen) Strömung durch ein Teilchen. Reduziert sich die vorgegebene Strömung auf eine bloße Translation, so hat man es mit der von STOKES begründeten *Widerstandstheorie* translatorisch durch eine zähe Flüssigkeit bewegter Teilchen zu tun.

Daher — und weil in den neueren Originalartikeln diese Dinge stets vorausgesetzt zu werden pflegen — erschien es angezeigt, etwas weiter auszuholen und erstens die *phänomenologische Hydrodynamik* und ihre *Gültigkeitsgrenzen* im allgemeinen, die (EULERSchen) *Grundgleichungen idealer Flüssigkeiten* im speziellen kurz zu diskutieren, sodann aber das Entstehen und die — übrigens schon auf NEWTON zurückgehende — quantitative Beschreibung der Erscheinung der *Flüssigkeitsreibung* am Beispiel der HAGEN-POISEUILLESchen *Rohrströmung* zu entwickeln. Von hier aus gelangen wir durch einfache heuristische Verallgemeinerung zu den NAVIER-STOKESSchen *Grundgleichungen zäher Flüssigkeiten*. Dies ist unter a) skizziert.

Zweitens schien es nützlich, die *Widerstandstheorie* ganz kurz zu besprechen und hierbei auch auf die verschiedenen Korrekturen, betreffend Wandeinfluß, *Gleitung*, *Teilchenform* usw. einzugehen, die an der STOKESSchen Widerstandsformel nach und nach angebracht wurden. Da nämlich die STOKESSche Widerstandsformel denselben Geltungsbereich aufweist wie die EINSTEINSche Theorie, kann die Widerstandstheorie bezüglich entsprechender Korrekturen an der EINSTEINSchen Theorie als heuristischer Leitfaden dienen. Überdies besteht natürlich auch insofern eine enge Analogie zwischen Widerstandstheorie und Theorie der Viskosität von Lösungen, als man in beiden Fällen aus hydrodynamischen Daten (Widerstand bzw. Viskosität) auf Teilchengröße und Teilchengestalt schließen möchte. Dies ist unter b) skizziert.

Erst nach diesen Vorbereitungen gehen wir zur eigentlichen *Theorie der Viskosität von Lösungen* über. Als *Modelle* für die suspendierten Teilchen kommen wohl nur *starre Kugeln* und *Ellipsoide* in Frage. (Andere Modelle dürften nämlich — wie das Beispiel der Widerstandstheorie deutlich zeigt — keine exakte quantitative Behandlung gestatten.) Wieweit diese Modelle in Verbindung mit der *Hydrodynamik* (und evtl. *BROWNScher Bewegung*) das Verhalten *wirklicher* Lösungen wiedergeben, wieweit also insbesondere die Starrheitsidealisierung erlaubt ist, kann natürlich erst der Vergleich mit der Erfahrung zeigen.

Der weitere Weg ist nun eindeutig vorgezeichnet. Man berechnet zunächst die Viskosität von Lösungen *kugelförmiger* (EINSTEIN), sodann die *ellipsoidisch-länglicher* (JEFFERY) suspendierter Teilchen. Der *Gleitungseinfluß* läßt sich in Analogie zur Widerstandstheorie

diskutieren und kann im Rahmen der gewöhnlichen Hydrodynamik konsequent *nur als eine kleine Korrektur* eingeführt werden. Die strengen hydrodynamischen Rechnungen — die übrigens fürs Ellipsoid in der bisherigen Näherung zu keinem eindeutigen Resultat führen, sind zu verwickelt für eine auch nur auszugsweise Wiedergabe. Wir mußten uns daher unter c) und d) auf die bloße Andeutung des Gedankenganges und Angabe der Ergebnisse beschränken, bringen aber dafür unter e) die *anschaulich-elementare*, wenn auch weniger exakte *Rechnungsweise für längliche Teilchen* nach W. KUHN. Bei kleinen länglichen Teilchen ist auch die *BROWNSche Molekularbewegung der Teilchenachsen* zu berücksichtigen, wie unter f) ausgeführt wird.

Die Frage ist nun die, ob die Theorie auf Grund der gemachten Voraussetzungen die beobachtete Abhängigkeit der Viskosität der Lösungen erstens von der Konzentration, vgl. 2. unter b), zweitens vom Molekulargewicht, vgl. 2. unter c), wiedergeben kann. Das letztere betrifft die theoretische Fundierung der rein empirischen *STAUDINGERSchen Beziehung* im Gebiet der Hemikolloide bzw. der evtl. Abweichungen von dieser Beziehung im Bereich der Eukolloide. Wieweit man von der Beantwortung dieser Frage entfernt ist, wird am Schluß diskutiert.

### a) Hydrodynamische Vorbemerkungen.

#### **HAGEN-POISEUILLESche und COUETTESche Laminarströmung.**

Eine Flüssigkeit besteht aus Molekülen, die sich zufolge ihrer thermischen Energie merklich bewegen. Von dieser Molekularbewegung, welche bloß an gewissen feineren Einzelheiten bestimmter Erscheinungen zutage tritt, sei im folgenden abgesehen und die Flüssigkeit im Sinne der klassischen Hydrodynamik als *kontinuierliches Medium* approximiert. Ein qualitatives Kriterium für die Berechtigung dieser Approximation ergibt sich durch die Bemerkung, daß der Begriff der freien Weglänge, wie er aus der kinetischen Gastheorie bekannt ist, seinen Sinn auch für Flüssigkeiten bewahrt und offenbar die Größenordnung der linearen Abmessungen der Flüssigkeitsmolekeln, das ist  $10^{-7}$  bis  $10^{-8}$  cm aufweist. Die Kontinuumsbetrachtung ist nur solange anwendbar, als alle Objekte in und um die Flüssigkeit groß gegenüber dieser freien Weglänge sind.

Der übliche Vorgang der Hydrodynamik beinhaltet nun noch eine weitere *methodische Vereinfachung*. Anstatt die Bewegung eines jeden Flüssigkeitsteilchens einzeln zu verfolgen, beschränkt er sich auf die summarische Angabe der Verteilung der Geschwindigkeiten im ganzen Raum in Abhängigkeit von der Zeit, verwendet somit die *EULERSchen Gleichungen* an Stelle der *LAGRANGESchen*.

Eine Flüssigkeit kann sich im Zustand der *Ruhe* oder der *Bewegung* befinden. Im ersten Fall wirken — wie die Erfahrung lehrt —

im wesentlichen nur die allseitig gleiche und auf jedes Flächenelement senkrecht stehende *hydrostatische Druckkraft* und die *äußeren Massenkraft*e auf die Flüssigkeit. Diese setzt hierbei einer Formänderung, die mit verschwindend kleiner Geschwindigkeit stattfindet, *keinen* Widerstand entgegen. Auch im Falle der Bewegung genügt es, für manche Probleme die alleinige Wirksamkeit von Druck und äußeren Kräften anzunehmen. Dies tut die Theorie der *idealen* Flüssigkeiten, deren Bewegungsgleichungen wir zunächst angeben.

Sei

$$\mathbf{u} = \{u_x, u_y, u_z\}$$

die Strömungsgeschwindigkeit,  $\rho$  die (konstante) Dichte, ferner  $p$  die auf die Flächeneinheit bezogene Oberflächenkraft des Druckes der Flüssigkeit und schließlich  $\mathfrak{K}$  die äußere Volums-(Massen-)kraft, so lauten als Analoga der NEWTONSchen Gleichungen der Mechanik starrer Körper die EULERSchen Grundgleichungen<sup>1</sup>

$$\rho \frac{d\mathbf{u}}{dt} = \rho \left[ \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u} \nabla) \mathbf{u} \right] = \mathfrak{K} - \text{grad } p. \quad (10)$$

Hierzu kommt noch eine Nebenbedingung, welche die Erhaltung der Flüssigkeit bei der Strömung gewährleistet: die *Kontinuitätsgleichung*

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \mathbf{u}) &= 0, & \text{oder für } \rho = \text{const:} \\ \text{div } \mathbf{u} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (10a)$$

Die Bedingung

$$\rho = \text{const}$$

drückt die *Inkompressibilität* aus und ist für die meisten Flüssigkeiten erfüllt. Wir beschränken uns in der Folge stets auf inkompressible Flüssigkeiten.

Die Gleichungen (10) und (10a) bestimmen Strömungsgeschwindigkeit  $\mathbf{u}$  und Druck  $p$  noch *nicht eindeutig*, vielmehr müssen *Grenzbedingungen* hinzugenommen werden, deren Besprechung wir jedoch zweckmäßig erst bei den zähen Flüssigkeiten vornehmen werden.

Bekanntlich erfährt ein durch eine *ideale* Flüssigkeit translatorisch sich bewegender (starrer) Körper *keinen* Widerstand — im Gegensatz zum Verhalten *wirklicher* Flüssigkeiten. Diese üben nämlich sehr wohl einen Widerstand gegen Formänderungen aus, ganz wie ein elastischer Körper. Der Unterschied zwischen Flüssigkeit und elastischer Körper besteht aber darin, daß bei der Flüssigkeit nur die *Geschwindigkeit* der Formänderung maßgebend ist, bei den elastischen Körpern hingegen die *Formänderung* selbst. Das heißt im ersteren Fall tritt keine elastische Kraft auf, welche die ursprüngliche Form wieder herzustellen bestrebt ist, während dies für den letzteren Fall gerade charakteristisch ist.

Das soeben geschilderte Verhalten der wirklichen Flüssigkeiten führt zur Annahme, daß es außer den Druckkräften auch noch *andere Kraftwirkungen* zwischen den Flüssigkeitsteilchen gibt, die man durch die Annahme gegenseitiger Beeinflussung der gegeneinander sich bewegendenden Flüssigkeitsschichten zu erfassen sucht. Die betreffende

<sup>1</sup>  $x, y, z$  sind kartesische Koordinaten,  $t$  ist die Zeit.

Kraft wird *innere Reibung* und die Flüssigkeit *zähe* oder *viskos* genannt. Die innere Reibung gehört zur jenen Klasse von Erscheinungen, die in der kinetischen Gastheorie als *Transportphänomene* bezeichnet werden.

Um den quantitativen Ansatz für die Reibungskräfte in einfacher Weise gewinnen zu können, betrachten wir die *Strömung durch ein enges (kreiszyllindrisches) Rohr*, die eindimensional-axialsymmetrisch statthat. Ihre Geschwindigkeit  $u$  ist überall der Rohrachse parallel und hat für alle Teilchen in gleicher Entfernung von der Rohrachse denselben Betrag. Die Flüssigkeit läßt sich danach in dünne Lamellen zerlegt denken, welche die Form koaxialer Zylinderflächen haben und in denen überall die gleiche Geschwindigkeit herrscht; solche Strömungen heißen *laminar*.

Man schematisiert nun die Reibungskräfte in ähnlicher Weise, wie man dies in der kinetischen Gastheorie bei der inneren Reibung zu tun pflegt, und zwar rührt der Ansatz schon von NEWTON her. Er nahm an, daß jede Lamelle auf die benachbarte einen tangentialen Zug ausübt, welcher der Relativbewegung entgegenwirkt und proportional dem Geschwindigkeitsgefälle senkrecht zu den Lamellen sowie zur Oberfläche ist. Auf die Lamelle vom Radius  $r$  übt somit die nach innen benachbarte Lamelle die Scherkraft

$$K_r = \eta \cdot 2 \pi r l \left( - \frac{du}{dr} \right) \quad (II)$$

aus, wobei  $l$  die Länge des ins Auge gefaßten Stückes des Rohres bezeichnet und  $\frac{du}{dr}$  deshalb mit einem Minuszeichen versehen wurde, weil es selber negativ ist;  $\eta$  ist der *Reibungskoeffizient*, genauer: Koeffizient der *inneren* Reibung. Es wird angenommen, daß er vom Druck sowie auch von der Geschwindigkeit unabhängig sei, worauf wir später noch zurückkommen. Man entnimmt aus (II) sogleich, daß  $\eta$  die Dimension  $\text{g cm}^{-1} \text{sec}^{-1}$  hat.

Die herausgegriffene Lamelle — ihre Dicke sei  $\delta r$  — wirkt nun ihrerseits auf die nach außen benachbarte Lamelle mit der Scherkraft

$$K_{r+\delta r} = \left\{ \eta \cdot 2 \pi r l \left( - \frac{du}{dr} \right) \right\}_{r+\delta r}.$$

Die Differenz  $K_{r+\delta r} - K_r$  gibt die *Reibungskraft*, die dem Druck  $p_l - p_0$  zwischen den Grundflächen des betrachteten Zylinderstückes das Gleichgewicht hält. In der Gleichung (10), die auch für reibende Flüssigkeiten gilt, wenn man nur in  $\mathfrak{R}$  auch die Reibungskräfte miteinbezogen denkt, gilt nämlich für unseren Fall

$$\frac{d\mathfrak{U}}{dt} = \frac{du}{dt} = 0$$

und unter  $\mathfrak{R}$  sind *nur* die Reibungskräfte zu verstehen. Wir erhalten also

$$(p_l - p_0) \cdot 2 \pi r \cdot \delta r = 2 \pi l \eta \left\{ \left( -r \frac{du}{dr} \right)_{r+\delta r} - \left( -r \frac{du}{dr} \right)_r \right\}.$$

Division durch  $\delta r$  und darauffolgender Grenzübergang  $\delta r \rightarrow 0$  gibt

$$(p_l - p_0) 2 \pi r = - 2 \pi \eta l \frac{d}{dr} \left( r \frac{du}{dr} \right),$$

eine Gleichung, die leicht integriert werden kann und

$$(p_l - p_0) \pi r^2 = - 2 \pi \eta l r \frac{du}{dr}, \quad (I2')$$

$$u(r) = - \frac{p_l - p_0}{4 \eta l} r^2 + \text{const}$$

ergibt. Bei der ersten Integration tritt auch eine Konstante auf, die in der vorstehenden Gleichung einen Term  $\text{const} \cdot \log r$  liefert. Da jedoch  $u(0)$  endlich bleiben soll, muß diese Konstante gleich Null gesetzt werden.

Um die Lösung fertigzustellen, benötigen wir noch die *Grenzbedingungen* für die Berührungsfläche zwischen Flüssigkeit und Rohrwand. Die natürlichste Annahme hierüber — die gewöhnlich auch in der Hydrodynamik verwendet wird — ist die, daß die Flüssigkeit in *keiner* Relativbewegung in bezug auf die Wand und allgemein in bezug auf einen Festkörper begriffen ist, d. h. daß die Flüssigkeit am Festkörper vollständig *haftet*. Bezeichnet  $a$  den Radius des Rohres, so haben wir also

$$u(r) = 0 \text{ für } r = a \text{ und hieraus } a^2 \cdot r^2 \frac{p_l - p_0}{4 \eta l} = \text{const.} \quad (12'')$$

Somit lautet die vollständige Lösung

$$u(r) = \frac{p_l - p_0}{4 \eta l} (a^2 - r^2). \quad (12)$$

Hieraus ergibt sich durch Integration die Flüssigkeitsmenge, die pro Zeiteinheit durch das Rohr strömt

$$\int_0^a u \cdot 2 \pi r \, dr = \frac{\pi a^4}{8 \eta l} (p_l - p_0), \quad (12a)$$

(12) bzw. (12a) stellen das HAGEN-POISEUILLESche Gesetz dar. (12) gibt eine *parabolische Geschwindigkeitsverteilung* über den Rohrquerschnitt mit dem Maximum in der Rohrachse und dem Wert Null an den Rohrwänden. Das Geschwindigkeitsgefälle ist gemäß (12') linear, erreicht umgekehrt sein Maximum an der Rohrwand und verschwindet in der Rohrachse.

Eine plausible Grenzbedingung, die eine Relativbewegung zwischen Flüssigkeit und Festkörper annimmt — auch *Gleitung* genannt — und das vollständige Haften als Grenzfall verschwindender Relativbewegung enthält, resultiert folgendermaßen. Die Rohrwand übt auf die ihr zugewandte Fläche der Grenzlamelle der Flüssigkeit einen Druck aus, den man naheliegenderweise der Relativgeschwindigkeit proportional ansetzt und die dem tangentialen Zug, welchen die Grenzlamelle auf ihre, der Flüssigkeit zugewandte Fläche erfährt und der seinerseits gemäß dem NEWTONSchen Reibungsansatz (II) zum Geschwindigkeitsgefälle proportional ist, das Gleichgewicht hält:

$$\beta u = -\eta \frac{du}{dr}. \quad (13)$$

Die neue Konstante  $\beta$  wird Koeffizient der *äußeren* Reibung,  $\gamma = \eta/\beta$ , *Gleitungskoeffizient* genannt.  $\beta = \infty$  (Relativgeschwindigkeit = 0, tangentialer Zug  $\neq 0$ ) entspricht dem vorhin schon behandelten Grenzfall des vollständigen Haftens,  $\beta = 0$  (tangentialer Zug = 0, Relativgeschwindigkeit  $\neq 0$ ) charakterisiert den entgegengesetzten Grenzfall der vollständigen Gleitung.

Rechnet man die POISEUILLESche Strömung nochmals durch, indem man anstatt (12'') die partielle Gleitung (13) annimmt, so kommt in (12) ein neuer Term mit  $\beta$  als Faktor. Nach der Erfahrung ist ein derartiger Term nicht vorhanden, also  $\beta = 0$ . In b) unter 1  $\beta$  werden wir hierfür auch ein theoretisches Argument anführen, vgl. auch (53).



Das HAGEN-POISEUILLESche Gesetz (12a) ermöglicht eine Bestimmung des Reibungskoeffizienten; es gilt auch bei größeren Geschwindigkeiten, sofern nur die Strömung wirklich *laminar* erfolgt, d. h. keine unregelmäßigen Wirbel (*Turbulenzen*) auftreten. Den Fall der Turbulenz wollen wir auch für das Folgende immer *ausschließen*. Die einzige *Annahme*, die dem POISEUILLESchen Gesetz zugrundeliegt, bildet dann der NEWTONSche Reibungsansatz (11). Durch experimentelle Prüfung von (12a) kann man daher auf die Gültigkeit dieses Ansatzes schließen. Wir beschäftigen uns hier aus Raummangel *nur* mit *normal* nach (12) *strömenden* Flüssigkeiten und müssen, betreffend die interessanten Erscheinungen, die bei *anomal strömenden*, die dieses Gesetz nicht befolgen, vorkommen, auf die neuere Originalliteratur (19, 20, 21) verweisen.

Wir knüpfen nun wieder an den NEWTONSchen Reibungsansatz (11) an und wollen andeuten, wie durch seine Verallgemeinerung die vollständigen Bewegungsgleichungen für zähe Flüssigkeiten erhalten werden können. Hierzu legen wir die  $x$ -Achse (eines rechtwinkligen Koordinatensystems) parallel zu den Lamellen und senkrecht zu den Lamellen, in der Richtung wachsender Geschwindigkeit, die  $z$ -Achse. Die Scherkraft pro Flächeneinheit können wir dann in der Bezeichnung

$$p_{zx} = \eta \frac{\partial u}{\partial z} \quad (14)$$

anschreiben. Diese Bezeichnungsweise zeigt, wie zu erwarten, einen *Tensor* an; handelt es sich doch bei der inneren Reibung um den Transport eines *Vektors*, nämlich des *Impulses*<sup>1</sup>, der, im Falle der Rohrströmung etwa, zwischen den Lamellen ausgetauscht wird. Setzen wir noch  $x_1, x_2, x_3$  statt  $x, y, z$  und  $p_{31}$  statt  $p_{zx}$ , ferner  $u_1, u_2, u_3$  statt  $u_x, u_y, u_z$ , so können wir zunächst den *Tensor* der *Deformationsgeschwindigkeiten* in der abgekürzten Form schreiben:

$$\frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right). \quad (15)$$

Sodann können wir als die gesuchte Verallgemeinerung von (15) den *Spannungstensor*  $p_{ik}$  für den hier uns allein interessierenden Fall *isotroper* Flüssigkeiten so ansetzen:

$$p_{ik} = -p \delta_{ik} + \eta \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right), \quad \delta_{ik} = 1, i = k \\ \delta_{ik} = 0, i \neq k. \quad (16)$$

Der Term  $(-p \delta_{ik})$  entspricht dem Term  $(-grad p)$  in (10). Man sieht dies sogleich, wenn man den Fall der ruhenden (oder gleichförmig rotierenden) Flüssigkeit betrachtet. Dann verschwindet nämlich der Deformationstensor (15) und der Spannungstensor (16) reduziert sich auf den hydrostatischen Druck, wie es sein muß. Um ferner (14) als Spezialfall zu erhalten, braucht man bloß das Koordinatensystem so zu legen, daß alle  $\frac{\partial u_i}{\partial x_k}$  verschwinden, außer  $\frac{\partial u_1}{\partial x_3}$ .

Die Bewegungsgleichungen (10) lauten mit  $p_{ik}$  anstatt  $p$ :

$$\varrho \frac{d u_i}{d t} = K_i + \sum_k \frac{\partial p_{ik}}{\partial x_k}. \quad (17)$$

<sup>1</sup> Man sieht dies sogleich explizite, wenn man (14) unter Beachtung von  $\varrho = \text{const}$  so umformt:

$$p_{zx} = \frac{\eta}{\varrho} \frac{\partial}{\partial z} (\varrho u).$$

Einsetzen von (16) ergibt

$$\rho \frac{d u_i}{d t} = K_i - \frac{\partial p}{\partial x_i} + \eta \Delta u_i. \quad (18)$$

Hierzu als Nebenbedingung der Inkompressibilität:

$$\sum_i \frac{\partial u_i}{\partial x_i} = 0. \quad (18a)$$

(18) stellt die NAVIER-STOKESSchen Grundgleichungen für eine reibende inkompressible Flüssigkeit dar. Zusammen mit (18a) repräsentiert (18) vier Differentialgleichungen für die vier Unbekannten: Druck  $p$  und Geschwindigkeitskomponenten  $u_i$ . Der Unterschied von (18) gegenüber (10) liegt in dem Term  $\eta \Delta u_i$ , der aus den zweiten Ableitungen der  $u_i$  gebildet ist, während alle sonstigen Terme bloß erste Ableitungen enthalten.

Wir ziehen aus den STOKES-NAVIERschen Gleichungen zunächst eine allgemeine Folgerung: Die innere Reibung stellt einen dissipativ-irreversiblen Vorgang dar. Ein Teil der von den Spannungen (16) geleisteten Arbeit wird also in Wärme umgesetzt. Und zwar ist die Dissipationsenergie für ein Flüssigkeitsvolumen  $V$  von beliebiger Gestalt gegeben durch:

$$F = \eta \int_V \frac{1}{2} \sum \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right)^2 d x_1 d x_2 d x_3. \quad (19)$$

Wir hatten vorhin die HAGEN-POISEUILLESche Laminarströmung behandelt. Diese stellt eine strenge Lösung der NAVIER-STOKESSchen Gleichung (18) dar und es kann daher aus der Beziehung (12a) der Reibungskoeffizient  $\eta$  ohne weitere Annahmen ermittelt werden. Man kennt nur noch wenige weitere strenge Lösungen von (18), die demselben Zweck dienen können und von denen wir hier bloß die nach COUETTE benannte Laminar-Strömung anführen, da diese für die Viskosität von Suspensionen von Bedeutung ist. Die COUETTEsche Strömung kann mittels zweier coaxialer Kreiszylinder mit den Radien  $r_1$  und  $r_2$ , zwischen denen sich eine viskose Flüssigkeit befindet und von denen der eine ruht, der andere in Rotation versetzt wird, hergestellt werden.

Ist  $\delta = r_2 - r_1 \ll r_1$ , so hat man praktisch den Fall der Strömung zwischen einer ruhenden und einer mit der Geschwindigkeit  $U$  bewegten Wand vor sich. Es lauten dann die die Strömung beschreibenden Gleichungen:

$$u = \frac{U}{\delta} r, \quad Q = \frac{1}{2} U \delta h, \quad M = \frac{2 \pi \eta U h r_2^2}{\delta}. \quad (20)$$

$Q$  bezeichnet die Flüssigkeitsmenge für die Höhe  $h$  der Zylinder,  $M$  das zur Aufrechterhaltung der Rotation des äußeren Zylinders benötigte Drehmoment. In der letzten Relation wird  $\eta$  durch lauter direkt meßbare Größen ausgedrückt und kann daher experimentell bestimmt werden.

**b) Widerstand eines translatorisch in einer zähen Flüssigkeit sich bewegenden Festkörpers.**

Es bewege sich eine Kugel vom Radius  $a$  mit der konstanten Geschwindigkeit  $U$  in einer zähen Flüssigkeit. Da es natürlich nur auf die Relativbewegung zwischen Kugel und Flüssigkeit ankommt, können wir auch die Kugel als (im Koordinatensprung) ruhend und die Flüssigkeit als in großer Entfernung von der Kugel translatorisch mit der Geschwindigkeit  $U$  bewegt ansetzen. Die Frage ist dann: wie wird diese (im Unendlichen) vorgegebene Strömung gemäß den Gleichungen (18) und (18a) durch das Vorhandensein der Kugel verändert?

In der allgemeinen Form sind die Gleichungen für eine Lösung dieser Frage noch zu kompliziert. Den Weg zu einer entscheidenden Vereinfachung weist nun die folgende *Dimensionsbetrachtung* (wobei wir für den Moment auch die Terme  $\frac{\partial \dots}{\partial t}$  mitnehmen): Durch Einführung rationaler Einheiten für  $x_i$ ,  $u_i$  und  $t$ , nämlich:

$$x_i = a x'_i, \quad u_i = U u'_i, \quad t = \frac{a}{U} t', \quad p = \frac{\eta U}{a} t' \quad \text{bzw.} \quad p = \rho U p' \quad (21)$$

lassen sich die Gleichungen (18) in einer der beiden *dimensionslosen* Formen schreiben:

$$R \frac{d u'_i}{d t'} + \frac{\partial p'}{\partial x'_i} = \Delta u'_i \quad \text{bzw.} \quad \frac{d u'_i}{d t'} + \frac{\partial p'}{\partial x'_i} = \frac{1}{R} \Delta u', \quad (22)$$

wo die dimensionslose Größe

$$R = \frac{\rho}{\eta} \cdot U \cdot a \quad (23)$$

REYNOLDSSche Zahl<sup>1</sup> heißt und die erste bzw. die zweite Gleichung zu nehmen ist, je nachdem es sich um kleine oder große  $R$  handelt. Die erste der Gleichungen (22) läßt nun erkennen, daß der Einfluß der „Trägheitsterme“  $\frac{d u'_i}{d t'}$  von der Größe der Zahl  $R$  abhängt und durch ein Näherungsverfahren ermittelt werden kann, indem man diese Terme zunächst fortläßt und sodann eine Entwicklung nach Potenzen von  $R$  vornimmt. Die zweite der Gleichungen (22) besagt analog, daß der Einfluß der „Reibungsterme“ von der Größe der

<sup>1</sup> Führt man nach v. KÁRMÁN — in Analogie zum Ausdruck für den Reibungskoeffizienten der kinetischen Gastheorie — auch  $\eta$  auf eine freie Weglänge  $\lambda$  und eine molekulare Geschwindigkeit  $c$  zurück, so kommt  $\eta \sim \rho c \lambda$  und  $R$  zerfällt in das Produkt zweier dimensionsloser Zahlen:  $R = \frac{U}{c} \cdot \frac{a}{\lambda}$ . Die übliche Hydrodynamik ist gekennzeichnet durch  $U/c \ll 1$  und  $a/\lambda \gg 1$ , in welchem Falle nur eine Abhängigkeit von  $R$  statthat. Bei sehr kleinen Radien bzw. sehr großen Geschwindigkeiten treten aber auch  $a/\lambda$  bzw.  $U/c$  für sich genommen auf. Auf den ersteren Fall kommen wir sogleich zurück. —  $R \sim R_{\text{kritisch}}$  kennzeichnet die Turbulenz. Bei uns ist stets  $R < R_{\text{kritisch}}$ .

Zahl  $1/R$  abhängt. Aus (23) endlich folgt, daß großer Reibungskoeffizient im selben Sinne wirkt, wie kleine Dichte, kleine Geschwindigkeit und kleiner Radius.

1. Als erste Näherung liegt es nun nahe, die „quadratischen Trägheitsterme“  $(u \nabla) u$  überhaupt zu streichen. Und da die Erfahrung zeigt, daß die *stationäre* translatorische Bewegung meist rasch erreicht wird, können wir auch  $\frac{\partial \dots}{\partial t} = 0$  annehmen. So entstehen aus (18) und (18a) die linearen *Näherungsgleichungen* von STOKES:

$$\text{grad } p = \eta \Delta u; \quad \text{div } u = 0. \quad (24)$$

Für unsere Kugel kommen noch die Grenzbedingungen (wir legen die  $x$ -Achse in die Translationsrichtung):

$$p = p_0; \quad \left. \begin{array}{l} u_x = u_y = u_z = 0 \quad \text{für } r = a \\ u_x = \dot{U}; \quad u_y = u_z = 0 \quad \text{für } r = \infty \end{array} \right\} \quad (24a)$$

hinzu, deren erste besagt, daß wir (zunächst) *vollständige Haftung* der Flüssigkeit an der — starr gedachten — Kugel annehmen.

Wir deuten kurz die Bestimmung von  $u$  und  $p$  nach einer bei KIRCHHOFF (54) angegebenen und später auch von EINSTEIN (55) zur Berechnung der Viskosität von Lösungen verwendeten Methode an.

Aus den Gleichungen (24) folgt ganz allgemein  $\Delta p = 0$ . Setzt man  $p$  gemäß dieser Bedingung an und bestimmt eine Funktion  $V$ , die der Gleichung  $\eta \Delta V = p$  genügt, so erfüllt man die Gleichung (24), wenn man  $u = \text{grad } V + u'$  setzt und  $u'$  so wählt, daß  $\Delta u' = 0$  und  $\eta \text{div } u' = -p$  ist. Setzt man nun

$$\frac{1}{\eta} p = 2c \frac{\partial r^{-1}}{\partial x}; \quad u'_x = \frac{2c}{r}; \quad u'_y = u'_z = 0,$$

so lassen sich  $p$  ( $= -\eta \text{div } u'$ ) und  $V$  (aus  $\eta \Delta V = p$ ) berechnen. Die dabei vorkommenden Konstanten bestimmen sich aus den Grenzbedingungen und man erhält  $u_x, u_y, u_z$  und  $p$  als Funktionen von  $x, y, z$ , und den die Randbedingung bildenden Größen  $U, p_0$  und  $a$ .

Die Berechnung des auf die Kugel wirkenden Widerstandes kann nun in zweierlei Weise geschehen. Entweder setzt man die erhaltenen Funktionen in den Ausdruck (16) für den Spannungstensor ein und integriert sodann über die Kugeloberfläche oder man setzt sie in den Ausdruck (19) für die Dissipationsenergie  $F$  ein, wobei die Integration über den ganzen Raum (mit Ausschluß der Kugel) zu erstrecken ist. Die Kraft  $W$ , die an der Kugel angreifen muß, um die Bewegung zu erhalten, ergibt sich hierbei aus  $F = WU$ . Es resultiert beide Male für die Widerstandskraft die *Stokessche Formel*

$$W = 6 \pi \eta a U \quad (25)$$

(hierbei beträgt der Anteil der Reibungsspannungen  $2/3 W$  und der der Druckkräfte  $1/3 W$ ).

1.  $\alpha$ ) Die vorstehend skizzierte Rechnung bezieht sich auf den Fall *einer* Kugel in einer *unbegrenzten* Flüssigkeit. Hat man jedoch *Wände*, so hängt der Widerstand auch noch vom Verhältnis des Wandabstandes  $h$  zum Kugelradius  $a$  ab. (25) gilt hier als Grenzformel für  $a/h \ll 1$ .

1.  $\beta$ ) Verwendet man anstatt der Grenzbedingung (24a) der *vollständigen Haftung* die der *partiellen Gleitung*<sup>1</sup> an der Kugeloberfläche, so erhält man nach BASSET anstatt (25):

<sup>1</sup> Vgl. (13) und die Diskussion dieses Ansatzes für den Fall der POISEUILLESchen Strömung.

$$W = 6\pi\eta a U \frac{2\eta + \beta a}{3\eta + \beta a}, \quad (26)$$

wo  $\beta$  wiederum den Koeffizienten der äußeren Reibung bezeichnet<sup>1</sup>. Für  $\beta = \infty$  folgt hieraus (25) wie es sein muß. Um nun aber den Anwendungsbereich der vollständigen STOKES-BASSERSchen Formel (26) diskutieren zu können, muß man erst nach der molekulartheoretischen Bedeutung des natürlich rein phänomenologischen Gleitungsansatzes der Hydrodynamik fragen. Diese Frage wurde erstmalig für den Fall des Widerstandes von (kleinen) Kugeln in reibenden Gasen aufgeworfen und auf Grund plausibler Ansätze der kinetischen Gastheorie durch EPSTEIN (54a) und SEXL (54b) beantwortet. Hierbei ergab sich erstens eine Rechtfertigung des erwähnten phänomenologischen Gleitungsansatzes, zweitens aber, daß der Gleitungskoeffizient der freien Weglänge  $\lambda$  proportional wird:

$$\gamma = \frac{\eta}{\beta} = A \cdot \lambda \quad A = \text{Zahlenfaktor} \sim 1, \quad (26a)$$

und drittens, daß all dies nur für  $\lambda \ll a$  physikalisch sinnvoll ist. Einführung in (26) gibt als Gleitungskorrektur:

$$\frac{1 + 2A \frac{\lambda}{a}}{1 + 3A \frac{\lambda}{a}} \sim 1 - A \frac{\lambda}{a} \sim \frac{1}{1 + A \frac{\lambda}{a}}. \quad (26b)$$

Nun betonten wir schon eingangs (vgl. auch Anm. 1 auf S. 143), daß die Kontinuummethode der Hydrodynamik nur für  $\lambda \ll a$  anwendbar ist. Wir sehen also, daß zunehmender Gleitungseinfluß mit einer zunehmenden *Nicht*-Anwendbarkeit der gewöhnlichen Hydrodynamik genau parallel geht. Es ist daher physikalisch unzulässig, etwa größere Abweichungen von (25) mittels (26) formal darzustellen und auf diese Weise zu „deuten“; daher ist auch der Einfluß einer Gleitung in der Hydrodynamik nur als kleine Korrektur (der Formeln für vollständige Haftung) einführbar. Analoges gilt — mutatis mutandis — für den Gleitungseinfluß auch bei anderen hydrodynamischen Problemen, insbesondere daher auch bei dem uns interessierenden Fall der Viskosität von Lösungen. Wir sehen auch, daß eine Gleitung an einer (makroskopischen) Wand unmöglich ist und daß sich somit für die POISEUILLE-Strömung auch theoretisch  $\beta = 0$  ergibt. Dem Grenzfall der vollständigen Gleitung ( $\beta = 0$ ), kommt daher nur formale und größenordnungsmäßige Bedeutung zu. Aus (26) resultiert für  $\beta = 0$ :

$$W = 4\pi\eta a U, \quad (26a)$$

also ein Betrag von derselben Größenordnung wie (25).

1.  $\gamma$ ) Befinden sich *mehrere* (nicht miteinander verbundene) Kugeln in einer zähen Flüssigkeit, so wird die Strömung in der Nähe einer der Kugeln nicht nur durch diese selbst, sondern auch durch die Anwesenheit der anderen modifiziert. Diese gegenseitige Beeinflussung der Kugeln ist offenbar ein Analogon zu dem unter 1 $\alpha$ ) erwähnten Wand-einfluß und hängt vom Verhältnis der Kugelradien zu den Kugelabständen ab. Ist dieses

<sup>1</sup> Wegen eines späteren Schlusses sei erwähnt, daß für den Fall einer *flüssigen* Kugel ( $\eta'$ ) in einer Flüssigkeit ( $\eta$ ) nach HADAMARD eine Widerstandsformel resultiert, die aus (26) hervorgeht, indem man  $\beta a$  durch  $3\eta'$  ersetzt.

Verhältnis klein, so beeinflussen die Kugeln einander nur wenig. Den Fall zweier Kugeln hat SMOLUCHOWSKI auf Grund der STOKESSchen (24) und OSEEN auf Grund der von ihm selbst herrührenden Näherungsgleichungen (24') untersucht (56).

1. δ) Die STOKESSchen Näherungsgleichungen (vollständige Streichung der Trägheitsterme) sind auch für kleine  $R$  nicht konsequent. Einerseits läßt sich nämlich (25) im Rahmen der Gleichungen (24) nicht als erster Term einer Entwicklung nach Potenzen von  $R$  nachweisen. Andererseits erhielt schon STOKES selbst für das (ebene) Widerstandsproblem des Zylinders die physikalisch unmögliche Folgerung, daß die ganze unendliche Flüssigkeit vom Zylinder mitgenommen wird. Konsequenter ist die von OSEEN vorgeschlagene Mitnahme der sog. Hauptträgheitsterme, die man erhält, wenn man den ersten Faktor  $u$  in  $(u \nabla) u$  durch die Geschwindigkeit der ungestörten ursprünglichen Strömung:  $u_x = U$ ,  $u_y = u_z = 0$  [zweite Zeile in (24 a)] ersetzt. Man erhält auf diese Weise die noch immer linearen OSEENSchen Näherungsgleichungen:

$$\rho U \frac{\partial u}{\partial x} = -\text{grad } p + \eta \Delta u. \quad (24')$$

Im Rahmen der Gleichungen (24') läßt sich nun (25) in der Tat als erster Term einer Reihenentwicklung nach  $R$  aufzeigen. Und zwar lautet die nach OSEEN korrigierte STOKESSche Formel:

$$W = 6\pi\eta a U \left( 1 + \frac{3}{8} R + \dots \right); \quad R = \frac{\rho}{\eta} \cdot U \cdot a. \quad (25')$$

Ferner ermöglichen die Gleichungen (24') nach LAMB auch eine Aufklärung des STOKESSchen Paradoxons für Zylinder.

2. Unter den nichtkugelförmigen Teilchen ist das *Ellipsoid* deswegen von besonderer Bedeutung, weil es *Stäbchen* und *Blättchen* als Grenzfälle liefert. Auf Grund der STOKESSchen Näherungsgleichungen (24) wurde die Widerstandstheorie des stationär-translatorisch bewegten Ellipsoids von OBERBECK entwickelt. Das Resultat drückt man am einfachsten dadurch aus, daß man den Radius derjenigen Kugel angibt, welche den gleichen Widerstand leisten würde, wie das gegebene Ellipsoid von der Exzentrizität  $\varepsilon$ . Dieser ergibt sich für ein Stäbchen, das sich senkrecht zu  $a_2$  bewegt, zu

$$a_{\text{Stab}} = \frac{8}{3} \cdot \frac{1}{2} \frac{1}{1,193 + \ln \frac{l}{d}} \quad l \gg d. \quad (27)$$

Der Fall des Ellipsoids wurde auch von OSEEN mittels seiner Näherungsgleichungen behandelt.

### c) EINSTEINs Theorie der Viskosität von Lösungen.

Die theoretische Berechnung der Viskosität von Lösungen gründet sich auf eine Arbeit von EINSTEIN (55), deren Rechnungen folgende Voraussetzungen zugrunde liegen:

1. Die Moleküle des gelösten Stoffes sind einerseits *groß gegenüber den Molekülen des Lösungsmittels*, genauer *gegenüber ihrer „freien Weglänge“*; andererseits sind sie aber *klein gegenüber den Abmessungen der Apparate* (Viskosimeter). Diese Voraussetzung ermöglicht einerseits die *Anwendung der Hydrodynamik* auf die Bewegung des Lösungsmittels in der Nähe der suspendierten Moleküle, schaltet

andererseits den *Wandeinfluß* [vgl. b), 1 $\alpha$ ] aus. Das Lösungsmittel sei inkompressibel.

2. Die suspendierten Moleküle werden als *starre Festkörper* betrachtet, an denen die Lösungsflüssigkeit *vollständig haftet*.

3. Die *Konzentration* der Lösung ist so *klein*, daß die gegenseitige Wechselwirkung zwischen den suspendierten Molekülen [vgl. b), 1 $\gamma$ ], die keine Kräfte aufeinander ausüben sollen, vernachlässigbar ist. Desgleichen sollen auch keine Kräfte zwischen den suspendierten Molekülen und denen des Lösungsmittels wirksam sein. Die suspendierten Teilchen sollen *regellos* und ungefähr gleichmäßig verteilt sein.

4. Die Strömung im Viskosimeter sei allenfalls so *langsam*, daß  $R = \frac{\rho}{\eta} \cdot U \cdot a \ll 1$  bleibe. Die *Trägheitskräfte* werden vernachlässigt. Es wird angenommen, daß die Strömung — außer in der unmittelbaren Nachbarschaft der suspendierten Teilchen — *stationär* ist und sich räumlich nur über Dimensionen, die groß sind gegenüber denen der Teilchen, merklich ändert.

5. Die suspendierten Moleküle haben *Kugelform*.

Der Gedankengang ist nun der: Die Strömung im Viskosimeter ist *vorgegeben* und wird als die allgemeinste Flüssigkeitsbewegung

Translation + Rotation + Dilatation

angesetzt. Diese ursprüngliche Strömung sei nun zunächst durch *ein* suspendiertes Teilchen *gestört*. Laut Voraussetzung 1, 2 und 4 läßt sich nun die gestörte Flüssigkeitsbewegung auf Grund der STOKESSCHEN Näherungsgleichungen (24) mit der Grenzbedingung des vollständigen Haftens ermitteln. Hieran würde sich die Untersuchung der Bewegung des suspendierten Teilchens anschließen. Für den Spezialfall der Kugel — Voraussetzung 5 — ist dies jedoch, wie wir sogleich sehen werden, trivial.

Nun wird die *Dissipationswärme* der Reibung einmal für das Lösungsmittel allein, das andere Mal für Lösungsmittel + suspendiertes Teilchen gemäß (19) berechnet. Daß in beiden Fällen für denselben Strömungstypus verschiedene Werte sich ergeben, ist natürlich eine Folge der Verschiedenheit der beiden Strömungen. Da der Reibungskoeffizient auch als durch (19) definiert betrachtet werden kann, ist es klar, daß man auf diese Weise die Änderung der Viskosität des Lösungsmittels zufolge Suspension *eines* Teilchens erhalten kann. Der Übergang von *einem* zu *vielen* suspendierten Teilchen erfolgt sodann wegen Voraussetzung 3 einfach durch *Summation*.

1. Betrachten wir nun zuerst die Modifikation der ursprünglichen Bewegung des Lösungsmittels durch eine in ihr suspendierte kleine Kugel. Die ursprüngliche Bewegung läßt sich — wie schon gesagt — als Superposition einer Translation, einer Rotation und einer Dilatation ansehen.

Die Translation und Rotation ändern die relative Lage der Flüssigkeitsteilchen *nicht*. Betreffend der ersten sahen wir, daß dabei eine *Widerstandskraft* auf die Kugel resultiert. (Wegen Voraussetzung 4 ist die Translation stationär.) Rotation und Deformation bewirken bloß ein resultierendes *Drehmoment* auf die Kugel. Daher und wegen Voraussetzung 2 und 4 macht die Kugel eine *Translation* einfach *mit* und wir können sie auch als im Ursprung ruhend annehmen. Ferner folgt für den Spezialfall der Kugel aus Symmetriegründen, daß diese *auch* die *Rotation mitmacht*. Es lassen sich also Rotation und Translation streichen und es wird bloß die Dilatationsbewegung durch die Kugel gestört. Diese erfolgt in den drei aufeinander senkrechten Richtungen der Hauptdilatationen, d. h. streckt eine in der Flüssigkeit abgegrenzt gedachte Kugel immer stärker zu einem Ellipsoid, dessen (raumfeste) Achsen den Hauptdilatationsrichtungen

entsprechen. Wählt man die Koordinatenachsen parallel diesen Richtungen, so erhält man für die ursprüngliche Bewegung der Flüssigkeit

$$u_i^0 = a_{ii} x_i, \quad \sum_i a_{ii} = \sum_i \frac{\partial u_i^0}{\partial x_i} = 0. \quad (28)$$

Gesucht wird nun eine solche Lösung ( $u_i, p$ ) der STOKESSCHEN Näherungsgleichungen (24), deren  $u_i$  für große Entfernungen asymptotisch in die Ausdrücke (28) übergehen und für  $r = a$  (Kugelradius) laut Voraussetzung 2 verschwinden. Die Bestimmung dieser Lösung erfolgt — mutatis mutandis — genau wie in b), 1), für die Translation.

2. Wir schlagen nun um den Nullpunkt eine Kugel mit dem Radius  $A \gg a$  und berechnen zunächst die *Dissipationswärme* für die *Lösungsflüssigkeit allein*, die sich innerhalb dieser Kugel befindet. Einsetzen der  $u_i^0$  aus (28) in (19) gibt sogleich die einfache Formel:

$$F^0 = 2 \delta^2 \eta V, \quad \delta = \Sigma a_{ii}^2, \quad V = \frac{4\pi}{3} A^3.$$

Nun berechnen wir die Änderung der Dissipationswärme durch das Vorhandensein der suspendierten Kugel vom Volumen  $\varphi = \frac{4\pi a^3}{3}$ , die konzentrisch in der obigen Flüssigkeitskugel liegt. Hierzu setzen wir — diesmal aber die (gestörten)  $u_i$  — wiederum in (19) ein und erhalten bei Berücksichtigung von  $A \ll a$  durch Integration über die Kugel nach einiger Rechnung bis auf vernachlässigbare Terme:

$$F = F^0 + \delta^2 \eta \varphi. \quad (29)$$

Durch das Vorhandensein der Kugel wird also die Dissipationswärme um  $\delta^2 \eta \varphi$  *vergrößert*.

2.  $\alpha$ ) Würde die suspendierte Kugel die ursprüngliche Bewegung der Lösungsflüssigkeit *nicht* modifizieren, so käme anstatt (29), indem man (28) in (19) einsetzt und über die Flüssigkeitskugel mit *Ausschluß der suspendierten Kugel*  $\varphi$  integriert:

$$F = 2 \delta^2 \eta (V - \varphi). \quad (30)$$

Durch das bloße Vorhandensein (Raumerfüllung) der Kugel wird also die Dissipationswärme um  $2 \delta^2 \eta \varphi$  *vermindert*.

3. Um aus der Änderung der Dissipationswärme einer reinen Flüssigkeit durch eine in ihr suspendierte kleine Kugel auf die entsprechende Änderung ihres Reibungskoeffizienten schließen zu können, führen wir eine, in einer Bewegung vom selben Typus als (28), also in einer *Dilatationsbewegung* begriffene reine Flüssigkeit als Vergleichsflüssigkeit ein, deren Hauptdilatationen  $a_{ii}^*$  gleich sind den Hauptdilatationen der modifizierten Bewegung des Lösungsmittels und deren Reibungskoeffizient so definiert wird, daß pro Volumeneinheit

$$F^* = 2 \delta^{*2} \eta^* = F \quad (31^*)$$

wird. Aus (31<sup>\*</sup>) ergibt sich sogleich der gesuchte Zusammenhang zwischen  $\eta^*$  und  $\eta$ , wenn wir nur  $\delta^*$  durch  $\delta$ , d. h.  $a_{ii}^*$  durch  $a_{ii}$  ausdrücken. Es ergibt sich so schließlich bei konsequenter Vernachlässigung in  $\varphi/V$  quadratischer usw. Terme:

$$\eta^* = \eta \left( 1 + 2,5 \frac{\varphi}{V} \right). \quad (31)$$



4. Der Fall sehr vieler ( $n$ )-suspendierter Kugeln läßt sich wegen Voraussetzung 3 durch Superposition der Wirkung einzelner Kugeln herstellen. Hierzu braucht bloß  $\varphi$  überall mit  $n$ , der Zahl der suspendierten Teilchen multipliziert zu werden. Setzt man noch:  $n\varphi = v$ , so kommt als Schlußformel das EINSTEINSche Viskositätsgesetz:

$$\eta^* = \eta \left( 1 + 2,5 \frac{v}{V} \right) \quad (31')$$

oder auch, indem man  $\eta^* = \eta$ ,  $\eta = \eta_0$  setzt:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = 2,5 \frac{v}{V}. \quad (31a)$$

In Worten besagt (31') bzw. (31a): „Werden in einer Flüssigkeit sehr kleine starre Kugeln suspendiert, so wächst dadurch der Koeffizient der inneren Reibung um einen Bruchteil, der gleich ist dem 2,5fachen Gesamtvolumen der in der Volumeneinheit suspendierten Kugeln, vorausgesetzt, daß dieses Gesamtvolumen sehr klein ist.“

Wegen der Additivität der Beiträge der Volumina der einzelnen Kugeln zu (30) gilt diese Formel auch, wenn die suspendierten Kugeln verschieden groß sind. Sie gilt natürlich voraussetzungsgemäß für die allgemeinste Strömung als ursprünglicher Bewegungstypus, also z. B. auch für eine Laminarströmung. Dabei dürfen die  $a_{ii}$  auch raumabhängig sein<sup>1</sup>, wenn sie nur in Bereichen von der Größenordnung der suspendierten Kugeln nahezu konstant bleiben und die Gleichmäßigkeit der Verteilung der Kugeln nicht stören (Voraussetzung 4).

4.  $\alpha$ ) Mit (30) an Stelle von (29) resultiert wegen  $a_{ii}^* = a_{ii}$  anstatt (31'):

$$\eta^* = \eta \left( 1 - \frac{v}{V} \right). \quad (32)$$

Diese Formel gibt an, daß die Raumbeanspruchung der suspendierten Kugeln allein schon eine Verminderung von  $\eta$ , entsprechend dem Gesamtvolumen dieser Kugeln, zur Folge hat. Dies rührt daher, daß die (starre) Kugel die Dilatation der Flüssigkeit nicht mitmacht. Der Unterschied zwischen (32) und (31') ist durch die Modifikation der vorgegebenen ursprünglichen Strömung des Lösungsmittels durch die Kugeln bedingt. Daß in Summa eine Vergrößerung der inneren Reibung resultiert, kann man sich kinetisch so plausibel machen: Ein Molekül des Lösungsmittels transportiert bei der inneren Reibung Impuls (vgl. Anm. 1 auf S. 141) nur um die kleine Strecke einer freien Weglänge  $\lambda$ , eine suspendierte Kugel hingegen etwa um die, im Verhältnis zu  $\lambda$  laut Voraussetzung 1 große, Strecke seines Durchmessers  $2a$ . Daher wird in der Lösung *mehr* Dissipationswärme entwickelt als im Lösungsmittel allein.

(32) gilt übrigens unter denselben Voraussetzungen wie (31'), jedoch auch für suspendierte Teilchen von beliebiger Form.

4.  $\beta$ ) (31') gibt direkte Proportionalität der relativen Viskositätsänderung mit der Konzentration. Eine Korrektur von (31) durch Mitnahme noch eines, in der Konzentration quadratischen, Termes, bei der zur Gewinnung von (31) gemachten Entwicklung scheint nicht gut möglich zu sein. Laut Voraussetzung 3 wurde nämlich bei der Ableitung dieser Formel die gegenseitige Beeinflussung der suspendierten Kugeln vernachlässigt. Diese dürfte aber Terme von derselben Größenordnung geben, wie die erwähnte Entwicklung.

<sup>1</sup> Bisher wurde stillschweigend angenommen, daß die  $a_{ii}$  Konstante sind.

4.  $\gamma$ ) Auf den Fall der Suspendierung von *flüssigen* — statt festen — Kugeln in einer Flüssigkeit hat G. I. TAYLOR (57) die EINSTEINSche Theorie ausgedehnt. Bezeichnet  $\eta'$  den Reibungskoeffizienten der suspendierten Flüssigkeit, so gilt hier anstatt (31'):

$$\eta^* = \eta \left( 1 + 2,5 \frac{2\eta + 5\eta'}{5\eta + 5\eta'} \frac{v}{V} \right). \quad (33)$$

Für  $\eta' = \infty$  resultiert hieraus wieder (31'), wie es sein muß. Für  $\eta' = 0$  erhält man aber folgendes Resultat

$$\eta^* = \eta \left( 1 + \frac{v}{V} \right). \quad (34)$$

4.  $\delta$ ) Aus (33) läßt sich der Einfluß der *Gleitung* auf die Viskosität von Lösungen *fester* Kugeln entnehmen. Und zwar lautet die entsprechende Formel [Ersetzung von  $5\eta'$  durch  $\beta a$ , wo  $\beta$  den *Koeffizienten der äußeren Reibung* bezeichnet (vgl. Anm. 1 auf S. 145)]:

$$\eta^* = \eta \left( 1 + 2,5 \frac{2\eta + \beta a}{5\eta + \beta a} \cdot \frac{v}{V} \right). \quad (35)$$

So wie in (26b) kann man hier wieder den Korrektionsfaktor unter der Voraussetzung  $\frac{\eta}{\beta a} \ll 1$  oder durch Einsetzung des kinetischen Wertes (26a) von  $\frac{\eta}{\beta} = A\lambda$ ,  $A \frac{\lambda}{a} \ll 1$  entwickeln und erhält:

$$\eta^* = \eta \left( 1 + 2,5 \frac{1}{1 + 3A \frac{\lambda}{a}} \frac{v}{V} \right). \quad (32a)$$

Nach dem in b) unter 1 $\beta$ ) Gesagten kann man nur *kleine* Abweichungen von der EINSTEINSchen Formel auf eine eventuelle Gleitung zurückführen. Insbesondere hat der Grenzfall vollständiger Gleitung — repräsentiert durch (34) — keine physikalische Bedeutung<sup>1</sup>.

4.  $\varepsilon$ ) Die sukzessive Berücksichtigung der Trägheitskräfte wäre hier verwickelter in der Durchführung, als in der — im wesentlichen auf reine Translationsbewegung zugeschnittenen — OSEENSchen Theorie. Hauptträgheitsterme wären nämlich z. B.:  $u_k^0 \frac{\partial u_i}{\partial x_k}$  anstatt  $U \frac{\partial u_i}{\partial x}$  bei OSEEN, mit  $u_k^0 = \sum_k a_{kk} x_k$ , während  $U$  konstant war, so daß die Näherungsgleichungen nicht mehr linear werden. Die Resultate, d. h. das EINSTEINSche Viskositätsgesetz dürften die Trägheitskräfte nur wenig modifizieren, analog zur Korrektur (25') an (25).

#### d) Die Erweiterung der Theorie auf Ellipsoide.

Eine Erweiterung der EINSTEINSchen Theorie auf Ellipsoide stammt von JEFFERY (58). Die Voraussetzungen 1 bis 4 der soeben geschilderten Theorie bleiben ungeändert. Auch der Gang der Rechnung ist der gleiche, allerdings entstehen dadurch Verwicklungen, daß ein in einer Laminarströmung befindliches Ellipsoid von der Flüssigkeit in eine Art *Kreiselbewegung* versetzt wird, was eine gewisse Unbestimmtheit in die Ergebnisse hineinbringt.

Auch hier werden wiederum die STOKESSchen Näherungsgleichungen nebst der Kontinuitätsgleichung zugrunde gelegt und solche Lösungen gesucht, die im Unendlichen die ungestörte Flüssigkeitsbewegung wiedergeben und an der Ellipsoidoberfläche der Grenzbedingung des vollständigen Haftens genügen. Als Unterschied gegenüber

<sup>1</sup> Daß die Gleitung die bei vollständiger Haftung berechnete Viskositätsänderung *heruntersetzt*, ist auch ohne Rechnung einzusehen, denn die Gleitung vermindert die Modifikation der Strömung. Diese ging aber der Viskositätsänderung parallel.

der Rechnung bei einer suspendierten Kugel tritt nun die Tatsache in Erscheinung, daß das Ellipsoid die Flüssigkeitsdrehung nicht einfach mitmacht, sondern durch die Flüssigkeit in eine kreiselnde Bewegung versetzt wird, so daß in der ungestörten Strömung auch noch eine Flüssigkeitsrotation angesetzt werden muß. Zunächst berechnet man das auf das Teilchen wirkende resultierende *Drehmoment*. Dieses enthält einen (*Dilatations-*) Anteil, der verschwindet, wenn die Ellipsoidachsen die Richtung der Hauptdilatationsachsen der Strömung haben und einen (*Rotations-*) Anteil, der verschwindet, wenn die Drehgeschwindigkeiten der Ellipsoidachsen mit denen der Flüssigkeit zusammenfallen. Da auf das Teilchen keine äußeren (Zwangs-) Kräfte wirken sollen, muß dieses Drehmoment verschwinden. Diese Bedingung liefert die *Bewegungsgleichungen* des Teilchens, die zeigen, daß das Ellipsoid eine periodische Bewegung durchführt, deren Achse eine Art elliptischen Kegel beschreibt. In der benutzten Näherung — Vernachlässigung der Trägheitskräfte — bot sich kein Anhaltspunkt dafür, daß ein Ellipsoid seine willkürlich vorgegebene Anfangsorientierung allmählich verändert, wobei es natürlich gleichzeitig die errechnete periodische Bewegung vollführt und sich schließlich in eine *stationäre Endlage* in bezug auf die ungestörte Strömung einstellt.

Für die *Dissipationswärme* ergibt sich ein allgemeiner Ausdruck, aus welchem von JEFFERY selbst und von EISENSCHITZ (59) für verschiedene spezielle ungestörte Strömungen Beziehungen zwischen der Viskosität und der Teilchenform abgeleitet wurden.

#### a) Reine Dilatationsbewegung.

Hier erhält man für stäbchenförmige Teilchen ( $l$ : Länge,  $d$ : Dicke;  $l \gg d$ ):

$$\frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \eta_{sp} = \frac{1}{3} \frac{l^2}{d^2 \ln \frac{2l}{d}} \cdot \frac{v}{V}. \quad (36)$$

Ein Vergleich dieser von EISENSCHITZ (17) angegebenen Formel mit der Erfahrung ist leider nicht ohne weiteres möglich, da es Viskositätsmessungen bei reiner Dilatationsströmung nicht gibt.

#### β) Laminarströmung.

Hier (ungestörte Strömung: durch die Gln. (20) gekennzeichneter Grenzfall der COUETTE-Strömung) erhält man den zeitlichen Mittelwert der zusätzlichen Dissipationswärme eines starren Ellipsoids in einer Form, aus der eine Abhängigkeit von der Anfangsorientierung hervorgeht, so daß man eine *eindeutige* Vorhersage für die Viskositätsänderung nicht ohne weiteres aufstellen kann. JEFFERY führt dies auf die Vernachlässigung der Trägheitskräfte zurück und nimmt an, daß man die tatsächliche Dissipationswärme mit der *minimal* zu erwartenden identifizieren kann. Hierbei stellt sich das Ellipsoid in eine Endlage senkrecht zur ungestörten Strömung ein. Für die Viskositätsänderung ergibt sich auf Grund dieser Annahme im Falle sehr langgestreckter Teilchen ein Faktor 2 an Stelle von 2,5 in der EINSTEINSchen Gleichung.

Trifft also die obige JEFFERYSche Hypothese zu, so sollte die Viskosität von durch gestreckte Rotationsellipsoide idealisierter Teilchen zunächst zeitabhängig sein, nach einiger Zeit jedoch einen stationären Wert annehmen, nachdem die Teilchen sich in eine ganz

bestimmte Endlage bezüglich der ungestörten Strömung eingestellt hatten.

Bei der Bedeutung dieser Konstatierung für die Bestrebungen, aus Viskositätsmessungen auf Form und Größe der suspendierten Teilchen zu schließen, ist es wichtig, zu bemerken, daß die Hypothese JEFFERYS — auf der unser Schluß basiert — von G. I. TAYLOR (60), zumindest qualitativ, experimentell verifiziert wurde. TAYLOR arbeitete mit einem COUETTE-Apparat, der mit einer hochkonzentrierten und sehr viskosen Natriumsilikatlösung gefüllt war und in der ellipsoidförmige Teilchen aus Aluminiumdraht von den Dimensionen  $l \sim 0,25$ ;  $d \sim 0,10$  suspendiert wurden. War nun die Anfangsorientierung vorgegeben, so änderte sie sich im Laufe der Zeit allmählich, bis das Ellipsoid eine ganz bestimmte Endlage, bei der ihre Achsen senkrecht auf die Ebene der ungestörten Strömung stehen, erreichte, um sodann um seine Achsen gleichförmig zu rotieren, wobei die ganze Bewegung stationär wurde im Einklang mit JEFFERYS Hypothese. Die Relaxationszeit bis zur Erreichung der Endlage betrug etwa 20 Minuten; innerhalb dieser Zeit hatte das Teilchen 370 Schwingungsperioden.

Eine andere Annahme zwecks Vermeidung der Unbestimmtheit wäre die, daß ein Teilchen für hinreichend kleine REYNOLDSSCHE Zahlen, also für sehr kleine Trägheitskräfte seine zufällige Anfangsorientierung beibehält. Nimmt man an, daß anfänglich völlige Unordnung herrscht, so kann man über die Anfangsorientierung mitteln. EISENSCHITZ (17) hat dies für das stäbchenförmige Teilchen  $l \gg d$  getan und erhielt:

$$\eta_{sp} = \frac{1,15}{\pi} \frac{l}{d \ln \frac{2l}{d}} \frac{v}{V}. \quad (37)$$

Nach dem oben über die Verifikation der JEFFERYSCHEN Hypothese durch TAYLOR Gesagten ist jedoch die physikalische Bedeutung dieses Resultates nur schwierig zu erkennen. EISENSCHITZ meint, ein Kriterium für die Anwendbarkeit seines Ausdruckes (37) bestehe darin, daß man nachsieht, ob die Viskositätsänderung, deren Messung wegen des (zeitlichen) Mittelwertcharakters von (37) über mindestens eine Periode zu erstrecken wäre, bei Übergang zu langsamerer ungestörter Strömung konstant bleibt. Jedenfalls ist aber die Voraussetzung, auf der (37) basiert, noch unbewiesen.

Zusammenfassend wäre zur Frage der Bestimmbarkeit von Form und Größe (gestreckter) suspendierter Teilchen aus Viskositätsmessungen zu sagen: Von den beiden Formeln (36) und (37), in die das Achsenverhältnis eingeht, ist die erste in praxi nicht anwendbar, die zweite beruht auf einer noch fraglichen Voraussetzung. Die Formel hingegen, die sich auf einer zumindest qualitativ als richtig erwiesenen Hypothese gründet, also noch am ehesten gesichert zu sein scheint, hängt vom Achsenverhältnis nur in geringem Maß und in der Grenze für sehr langgestreckte Teilchen gar nicht ab<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Die Gleitung bewirkt auch hier wieder eine Heruntersetzung der Viskositätsänderung wie bei der Kugel. Da bei vollständiger Gleitung die geringste Modifizierung der ungestörten Strömung statthat und bei Vernachlässigung dieser Modifizierung für Teilchen beliebiger Form dieselbe Formel (32) gilt, ist im ersten Fall auch für Ellipsoide angenähert die Formel (34) zu erwarten. Die Gleitung wirkt somit im Sinne der Verwischung der Abhängigkeit von  $\eta_{sp}$  von der Teilchenform. Dies nur zur Orientierung, da ja die Gleitung nur als kleine Korrektur zu berücksichtigen wäre.

Bei allen bisherigen Erörterungen wurde von der *BROWNSchen Bewegung* ganz abgesehen; wie sich bei ihrer Mitberücksichtigung die Sachlage ändert, soll nunmehr dargestellt werden.

Vorher geben wir noch einige anschaulich-elementare Betrachtungen von KUHN über das Gebaren länglicher Teilchen in einer Laminarströmung wieder, die einen durchsichtigen, wenn auch nicht ganz exakten Ersatz für einen Teil der verwickelteren JEFFERYschen Betrachtungen bieten.

### e) Elementare Berechnung der Viskositätsänderung infolge länglicher suspensierter Teilchen nach KUHN.

W. KUHN (18, 61) approximiert gestreckte Teilchen — anstatt durch ein Ellipsoid — durch eine Anzahl miteinander starr verbundener Kugeln. Die Viskositätsänderung, d. h. die Änderung der Dissipationswärme, die ein derartiges in einer reinen Flüssigkeit suspendiertes Teilchen bewirkt, setzt er sodann naheliegenderweise aus den folgenden zwei Bestandteilen additiv zusammen:

1. Aus der Viskositätsänderung, die durch die einzelnen Kugeln für sich genommen bei Lösung der starren Kopplung verursacht wird. Hierbei werden also die Kugeln von der Flüssigkeit einfach mitgenommen. Dieser Anteil rührt daher, daß die (selbst starren) Kugeln die Dilatationen der ursprünglichen Strömung der Flüssigkeit nicht mitmachen und diese Strömung selbst modifizieren und wird nach der EINSTEINSchen Formel (31) berechnet.

2. Aus der Viskositätsänderung, die durch die *starre Verbindung* der Kugeln verursacht wird. Diese bewirkt, daß eine jede Kugel von der Flüssigkeit nicht mehr einfach mitgenommen wird, sondern gegen sie eine Relativbewegung erfährt. Die Berechnung dieses Anteiles erfolgt im Prinzip so, wie bei der strengen Rechnung, nämlich durch Berechnung der Dissipation einmal mit, das andere Mal ohne Berücksichtigung dieser Relativbewegung.

Eine gewisse Vernachlässigung liegt zunächst darin, daß die Beiträge der Dilatation und Rotation gesondert in Rechnung gesetzt werden<sup>1</sup>. Sodann aber — und dies ist eine kleine, allerdings bei der KUHNschen Betrachtung kaum zu vermeidende Inkonsequenz — wird der Dilatationsanteil aus der hydrodynamisch-strengen EINSTEINSchen Rechnung entnommen, während der Rotationsanteil elementar unter plausiblen Vernachlässigungen, wie folgt, ermittelt wird.

1. Der erste Schritt bei Kugel und Ellipsoid war die Bestimmung der Modifikation der ungestörten Strömung. Hier wird die Relativgeschwindigkeit zwischen Kugeln und Flüssigkeit elementar berechnet und daraus der Rotationsanteil des von der Flüssigkeit auf das Teilchen ausgeübten Drehmomentes ermittelt.

<sup>1</sup> Im Falle des Ellipsoids ist eine solche Trennung streng genommen natürlich *nicht* vorhanden.

KUHN legt, wie auch JEFFERY, als ungestörte Bewegung eine Laminarströmung zugrunde. Nur beschränkt er sich auf eine zwei-dimensionale Bewegung<sup>1</sup>, läßt also die eine ( $y$ )-Komponente fort. Wir betrachten nun zunächst zwei im Abstände  $l$  fest verbundene Kugeln vom Radius  $a$ . Ihre Verbindungslinie (Längsachse des durch das Zweikugelsystem approximierten Teilchens von der Breite  $a$ ) schließe den Winkel  $\vartheta$  mit der Strömungsrichtung ( $z$ -Achse) ein. Die ungestörte Strömung ist dann

$$u_x = 0; \quad u_z = q x. \quad (38a)$$

Sie bewirkt eine Translation des Schwerpunktes der zwei Kugeln entsprechend der in diesem Punkte herrschenden Strömung. In bezug auf ein mit dem Schwerpunkt sich bewegendes Koordinatensystem ist nun die Rotationsgeschwindigkeit zwischen Kugel und Flüssigkeit positiv bei Kugel 1, negativ bei Kugel 2 und natürlich Null beim Schwerpunkt. Auf das Teilchen wirkt somit — wie wir schon aus der strengen Behandlung des Ellipsoids wissen — ein (*rotatorisches Drehmoment*).

Um dieses Drehmoment zu erhalten, berechnen wir zunächst die Relativgeschwindigkeit zwischen dem Mittelpunkt ( $x_1, z_1$ ) von Kugel 1 und die Flüssigkeit. Für die Koordinaten und Geschwindigkeiten von ( $x_1, z_1$ ) ergibt sich:

$$\left. \begin{aligned} x_1 &= \frac{l}{2} \sin \vartheta, & \dot{x}_1 &= \frac{l}{2} \dot{\vartheta} \cos \vartheta \\ z_1 &= \frac{l}{2} \cos \vartheta, & \dot{z}_1 &= -\frac{l}{2} \dot{\vartheta} \sin \vartheta \end{aligned} \right\} \quad (38b)$$

Gemäß (38a) hat nun die (ungestörte) Strömung im Mittelpunkt von Kugel 1 die Geschwindigkeitskomponenten:

$$u_{x_1} = 0, \quad u_{z_1} = q \frac{l}{2} \sin \vartheta.$$

Die Relativgeschwindigkeit zwischen Kugel und umgrenzender Flüssigkeit ist also:

$$\left. \begin{aligned} U_x &= \dot{x}_1 = \frac{l}{2} \dot{\vartheta} \cos \vartheta \\ U_z &= \dot{z}_1 - u_{z_1} = -\frac{l}{2} \dot{\vartheta} \sin \vartheta - q \frac{l}{2} \sin \vartheta \end{aligned} \right\} U = \sqrt{U_x^2 + U_z^2}. \quad (38)$$

Es wird jetzt 1.  $l \gg a$  angenommen, damit die Relativgeschwindigkeit gegen den Mittelpunkt näherungsweise als die gegen die ganze Kugel fungiere; 2. die Widerstandskraft, die das Teilchen von der Flüssigkeit erfährt, wird mit dieser  $U$  als (negativer) *Translationsgeschwindigkeit* nach der STOKESSCHEN Formel für eine Kugel (25) berechnet, obgleich es sich um Laminarströmung handelt. (Je besser 1. erfüllt ist, um so eher gilt natürlich 2.) Die Anwendung von (25) ist nur so lange gerechtfertigt, als die in b) besprochenen Korrekturen vernachlässigbar sind. Es kommt so:

$$W = 6\pi\eta a U, \quad W = \sqrt{W_x^2 + W_z^2}, \quad (39a)$$

wobei  $U$  durch (38) gegeben ist.

Das gesuchte Drehmoment, welches das Teilchen 1 an der Flüssigkeitsrotation (Wirbelbewegung) teilnehmen zu lassen trachtet, ist sodann:

$$\mathfrak{M} = W_x \cdot z_1 - W_z \cdot x_1 = -6\pi\eta a [z_1 \dot{x}_1 - (\dot{z}_1 - u_{z_1}) x_1]. \quad (39)$$

<sup>1</sup> Für eine ähnliche dreidimensionale Behandlung vgl. HALLER (18a).

Auf die Kugel 2 wirkt ein Drehmoment von gleicher Größe und Vorzeichen. (39) entspricht der  $x$ - und  $z$ -Komponente des rotatorischen Teiles der JEFFERYschen Gleichung fürs Ellipsoid. So wie dort, muß nun auch hier dieses Drehmoment verschwinden, denn sonst würde — ohne daß äußere Kräfte einwirken — die Drehbewegung beschleunigt werden. Auf diese Weise resultiert als *Bewegungsgleichung* des Teilchens, die auch BOEDER (16) angibt:

$$\dot{\vartheta} = -q \sin^2 \vartheta. \quad (40)$$

Hiernach ist die Drehgeschwindigkeit  $\dot{\vartheta}$  bei der periodischen Bewegung (40a) der Längsachse des Teilchens am größten für  $\vartheta = \pi/2$  und würde für  $\vartheta = 0$  verschwinden. Dies liegt aber bloß daran, daß wir die Querdimension des Teilchens gegenüber seiner Längsdimension vernachlässigten. Bei Berücksichtigung der Querdimensionen (etwa für ein Vierkugelgerüst von der Länge  $l$  und der Breite  $d$ ) kommt

$$\dot{\vartheta} = -q \frac{l^2 \sin^2 \vartheta + d^2 \cos^2 \vartheta}{l^2 + d^2} \quad (40a)$$

in Übereinstimmung mit der entsprechenden Formel von JEFFERY.  $l$  und  $d$  bedeuten alsdann die große und kleine Achse des Ellipsoids. Natürlich bleibt die Einstellungsfrage auch hier unbeantwortet<sup>1</sup>.

Für die *Richtung* der Relativgeschwindigkeit  $\mathbf{U}$  folgt aus (38) und (40)  $u_x/u_z = \tan \vartheta$ , d. h.  $U$  hat die Richtung der Teilchenachse. Bezüglich eines Koordinatensystems, das sowohl Translation als auch Rotation mitmacht, strömt für  $\vartheta < \pi/2$  ( $> \pi/2$ ) die Flüssigkeit stets in Richtung der Teilchenachse an 1 bzw. 2 nach außen (innen) ab.

Für die *Größe* der Relativgeschwindigkeit ergibt sich aus (38) und (40):

$$U = \frac{l}{2} q \sin \vartheta \cos \vartheta$$

und hieraus für die Widerstandskraft

$$W = 6 \pi \eta a \frac{l}{2} q \sin \vartheta \cos \vartheta, \quad (39b)$$

die natürlich mit  $\mathbf{U}$  zugleich auch in Richtung der Teilchenachse wirkt. (39b) besagt also, daß die starre Bindung von Kugel 1 und Kugel 2 abwechselnd auf Zug ( $\vartheta < \pi/2$ ) und auf Druck ( $\vartheta > \pi/2$ ) beansprucht wird. Die Zugbeanspruchung ist maximal für  $\vartheta = \pi/4$  und zwar hat man dann

$$W_{\max} = \frac{3}{2} \pi \eta a l q. \quad (39b')$$

2. Die Ermittlung der Viskositätsänderung zufolge der in 1. betrachteten Rotation erfolgt wieder über die *Dissipationswärme*. Hier stört nun aber wieder dieselbe Unbestimmtheit wie beim Ellipsoid, nämlich die infolge der unbekanntenen Teilchenorientierung bzw. stationären Endlage. KÜHN macht nun über die Verteilung  $\varrho(\vartheta) d\vartheta$  der Teilchenachsen die Annahme, diese sei *stationär*. Dann wird  $\varrho(\vartheta)\dot{\vartheta} = \text{const}$  und hieraus folgt im Hinblick auf (40a)

$$\varrho(\vartheta) = \frac{l \cdot d}{l^2 \sin^2 \vartheta + d^2 \cos^2 \vartheta}.$$

<sup>1</sup> Nach (40) sollten sich alle, nach (40a) die meisten Teilchen parallel zur Strömung orientieren. Dieses bestimmte Ergebnis ist aber bloß eine Folge der gemachten Vernachlässigungen (zweidimensionale Bewegung usw.).

Nun ist die Dissipationswärme (vgl. S. 144)  $W_{\text{rot}} = WU$  und im Mittel:

$$\overline{W}_{\text{rot}} = \int_0^{2\pi} W_{\text{rot}}(\vartheta) \varrho(\vartheta) d\vartheta. \quad (41a)$$

Der Beitrag des reinen Lösungsmittels und der EINSTEINSche Dilatationsanteil werden zu (41a) — wie schon gesagt — addiert.

Für ein aus vielen starr verbundenen Kugeln bestehendes Gebilde von der Länge  $l$  und der Dicke  $d$  erhält so KUHN (61):

$$\eta^* = \eta \left( 1 + 2,5 \frac{v}{V} + \frac{\pi}{2} \frac{l}{d} \right). \quad (41)$$

Der Schwerpunkt der zwar etwas unexakten, dafür aber sehr anschaulichen und interessanten Betrachtungen KUHNs liegt in der Untersuchung der Beziehungen zwischen Strömungs- und Dehnungsdoppelbrechung einerseits, Viskosität andererseits, die in Erscheinung tritt, sobald die Teilchen so klein sind, daß die BROWNSche Bewegung ihrer Teilchenachsen nicht zu vernachlässigen ist. Wir können hier jedoch nur auf den Einfluß der BROWNSchen Bewegung auf die Viskosität von Lösungen kurz eingehen und müssen im übrigen auf die Originalarbeiten von BOEDER (16), KUHN (18) sowie von HALLER (18a) verweisen.

### f) Einfluß der BROWNSchen Bewegung.

1. Nehmen wir für den Moment an, daß hydrodynamische Richtkräfte — wie es z. B. bei Zutreffen der JEFFERYSchen Hypothese der Fall wäre — in der Tat eine Orientierung der Teilchenachsen in bezug auf die ungestörte Strömung bewirken. Dieser ordnenden Tendenz der hydrodynamischen Richtkräfte wirkt nun die Unordnungstendenz der BROWNSchen Bewegung entgegen und sucht die erstere zu zerstören. Nun sind zwei Grenzfälle zu unterscheiden, je nachdem die hydrodynamische Ordnung oder die BROWNSche Unordnung überwiegt.

Den ersteren Fall (hydrodynamischer Grenzfall) hatten wir schon in c), d) und e) betrachtet, wobei die Unbestimmtheit der Teilchenorientierung verblieb, die durch mehr oder minder sichere Annahmen behoben werden mußte, um zu einem eindeutigen Ausdruck für die Viskositätsänderung zu gelangen. Im zweiten Fall (BROWNScher Grenzfall) sind solche Annahmen unnötig, denn hier wissen wir von vorneherein, daß die Teilchenorientierung völlig ungeordnet, d. h. räumlich-isotrop wird. Es ist dann  $\varrho(\vartheta) = \text{const.}$  In diesem Falle erhält man somit ein eindeutiges Resultat. Die BROWNSche Bewegung ist natürlich um so stärker, je kleiner die Teilchen sind, diese mögen jedoch noch so groß sein, daß die Hydrodynamik angewendet werden darf.

Das Übergangsgebiet zwischen diesen beiden Grenzfällen wurde von BOEDER (16), KUHN (18) und HALLER (18a) untersucht im Zusammenhang mit den Erscheinungen der Strömungs- und Dehnungsdoppelbrechung. Die Unsicherheit des hydrodynamischen Teiles dieser Betrachtungen — die noch verschärft wird, wenn man anstatt den von diesen Autoren verwendeten, an die elementaren Betrachtungen sich anlehnenden Ansätze die exakten Bewegungsgleichungen von JEFFERY verwendet<sup>1</sup> — macht die Resultate dieser Autoren vielleicht etwas unbestimmter, als sie dies selbst hinstellen<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Es sei denn, man nimmt noch die Orientierungshypothese JEFFERYS hinzu.

<sup>2</sup> Der Übergang hängt vom Verhältnis des Strömungsgefälles  $q$  zur Diffusionskonstante  $D$  (die nach EINSTEIN für die BROWNSche Bewegung maßgebend ist) ab.



2. Auf Grund der JEFFERYschen Rechnung wurde die Viskosität von Lösungen ellipsoidischer Teilchen im BROWNSchen Grenzfall für laminare ungestörte Strömung von L. ONSAGER (62) in einer kurzen Notiz angegeben. Er findet für sehr langgestreckte Teilchen ( $l \gg d$ )

$$\eta_{\text{sp}} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \frac{4 l^2}{15 d^2} \ln \frac{l}{d} \frac{v}{V}. \quad (42)$$

ONSAGER vergleicht diese Formel mit Beobachtungen von STAUDINGER und NODZU (8) an verdünnten Lösungen der Kohlenstoffparaffinreihe, Molekulargewicht etwa 400—1200; also hat man hier kleine Molekeln, bei denen die BROWNSche Bewegung wesentlich ist<sup>1</sup>. Es zeigt sich, daß die Formel (unter der plausiblen Annahme  $l = 100 d = 5 \cdot 10^{-5}$  cm) für die Dimensionen der suspendierten Teilchen einerseits zu hohe Werte für  $\eta_{\text{sp}}$  liefert, andererseits die Abhängigkeit vom Achsenverhältnis nicht richtig wiedergibt, da diese gemäß diesen Beobachtungen nicht dem Quadrat, sondern bloß etwa der ersten Potenz des Achsenverhältnisses proportional sind. ONSAGER führt als Erklärungsmöglichkeit für diese Diskrepanz eine eventuelle Gleitung  $an^2$ , was nach unseren früheren Erörterungen zwar in der Tat im Sinne einer Verkleinerung von  $\eta_{\text{sp}}$  wirkt, jedoch nur als kleine Korrektur verwendbar ist und somit quantitativ *nicht* genügt, ferner daß diese Moleküle sich *nicht* als starre Stäbchen verhalten, was in der Tat plausibel erscheint (vgl. auch Anm. 1 auf S. 158).

EISENSCHITZ (59) (der früher die BROWNSche Bewegung vernachlässigt hat), berechnete, veranlaßt durch die schon früher genannten und sogleich wieder zu nennenden KUHNschen Arbeiten, gleichfalls auf Grund der JEFFERYschen Rechnung und im Falle der Laminarströmung eine ähnliche Formel wie die obige ONSAGERSche (für  $l \gg d$ ):

$$\eta_{\text{sp}} = \frac{l^2}{15 d^2} \frac{1}{\ln \frac{2l}{d} - \frac{3}{2}} \frac{v}{V} \quad (42 a)$$

macht aber keinen Vergleich mit den Experimenten.

2. KUHN hat den Einfluß der BROWNSchen Bewegung auf die Viskosität von Lösungen am eingehendsten diskutiert. Für den BROWNSchen Grenzfall erhält er aus (41a) mit  $q(\vartheta) = \text{const}$

$$\eta_{\text{sp}} = 2,5 \frac{v}{V} + \frac{1}{10} \frac{l^2}{d^2} \frac{v}{V}. \quad (42 b)$$

<sup>1</sup> Ob die Brownsche Bewegung eine Rolle spielt oder nicht, läßt sich aus Beobachtungen über die Strömungsdoppelbrechung entnehmen.

<sup>2</sup> In einer soeben erschienenen Arbeit hat daraufhin EISENSCHITZ [Physik. Z. **34**, 411 (1933)] für die ungestörte reine Dilatationsströmung [c] unter  $\alpha$ ]  $\eta_{\text{sp}}$  im Grenzfalle vollständiger Gleitung explizite berechnet. Für eine Kugel erhält er genau und für ein Ellipsoid angenähert unsere Formel (34), in Bestätigung des in Anm. 1 auf S. 152 Gesagten. Er scheint jedoch zu meinen, daß die Gleitung in der phänomenologischen Hydrodynamik größere Abweichungen verursachen könnte.

Der strenger begründete EISENSCHITZsche Ausdruck (42a) für das Ellipsoid läßt sich zum Vergleiche nach KUHN in der ähnlichen Form beschreiben:

$$\eta_{sp} = 2,5 \frac{v}{V} + \frac{1}{30} \frac{l^2}{d^2} \frac{v}{V} \quad (42c)$$

liefert also durchwegs *kleinere* Werte für  $\eta_{sp}$  als der KUHNsche Ausdruck und da diese Werte schon zu groß sind, gilt dies a fortiori auch von den Werten (42c), wobei noch zu bemerken ist, daß der Unterschied der beiden Formeln wohl größtenteils von den Vernachlässigungen bei der KUHNschen hydrodynamischen Betrachtung herrühren dürfte.

Bei dem Vergleich der theoretischen Formel mit der Erfahrung ist noch — wie KUHN hervorhebt — zu beachten, daß  $v/V$  den von Teilchen pro Volumeneinheit in der Lösung eingenommenes Volumen bedeutet, welches zufolge der (unbekannten) Quellung in unbekanntem Verhältnis vom bekannten *Trockenvolumen*  $v_0/V$  der pro Kubikzentimeter Lösung enthaltenen Substanz abweicht. So daß aus (42b) bloß  $v/v_0 \cdot l^2/d^2 = 16 \eta_{sp}/v_0$  bestimmbar ist.

KUHN hat nun durch Kombination von Daten der Strömungsdoppelbrechung, die gleichfalls  $v/v_0 \cdot l^2/d^2$  liefern, im Falle von Polystyrol und Kautschuk auf eine längliche Form dieser Moleküle geschlossen, eine Berechnung von  $l$  jedoch wegen Uneinheitlichkeit und Ungenauigkeit der benutzten Messungen noch aufgeschoben. Für Gelatine schließt er aus den Abweichungen der Viskositäts- und Strömungsdoppelbrechungsdaten auf eine nahezu kugelige Form der Moleküle. An die Stelle der Formel (42b) tritt dann die EINSTEINSche Formel (31a), aus der bloß auf  $v/v_0$  geschlossen werden kann. (Das erhaltene Quellungsverhältnis stimmt mit den von G. V. SCHULZ (63) aus osmotischen Messungen bestimmten für Gelatine überein.)

Wenn bei der Strömungsdoppelbrechung Orientierungseffekte (d. h. zufolge der hydrodynamischen Richtkräfte) auftreten, kann auch  $l$  bestimmt werden und hieraus

$$\varphi = \frac{v}{w} = \frac{\pi}{4} l d^2 \quad \text{bzw.} \quad \varphi_0 = \varphi \cdot \frac{v_0}{v} = \frac{\pi}{4} l^3 \frac{v_0}{v} \frac{d^2}{l^2}.$$

Wegen den unsicheren hydrodynamischen Unterlagen ist jedoch dieser prinzipiell gangbare Weg praktisch auch dann nicht gut zu betreten, wenn die Strömungsdoppelbrechung in verdünnten Lösungen gemessen worden wäre als dies bisher geschah.

Und bei all dem ist schließlich die quantitative Übereinstimmung der theoretischen Viskositätsformeln (Starrheitsvoraussetzung!) mit der Erfahrung vorausgesetzt, in Widerspruch mit der ONSAGERSchen Feststellung<sup>1</sup>.

#### 4. Schluß.

Beim Vergleich des leider noch nicht ganz abgerundeten experimentellen Materials mit den zur Verfügung stehenden, hydrodynamisch abgeleiteten Beziehungen, ergibt sich etwa der folgende, für den gegenwärtigen Zeitpunkt charakteristische Zustand.

I. Rein *empirisch* ergibt sich bezüglich der Abhängigkeit der *spezifischen Viskosität*: a) von der *Konzentration*, b) vom *Molekulargewicht*:

a) Die spezifische Viskosität ist für verdünnte Lösungen proportional der Konzentration, wächst jedoch mit zunehmender Konzentration stärker als mit der ersten Potenz dieser Größe an.

<sup>1</sup> Es ist ungeklärt, inwiefern die für COUETTE-Strömung abgeleiteten Relationen auf Messungen mit Kapillarviskosimetern, bei denen die ursprüngliche Strömung Poiseuillesch ist, noch verwendbar sind.

b) Im Gebiet kleiner und mittlerer Kettenlängen besteht innerhalb gewisser Fehlergrenzen bei genügend geringen Konzentrationen die *STAUDINGERSche Beziehung* zu Recht, d. h. die spezifische Viskosität ist proportional dem Gewicht der in die Lösung hineingebrachten, d. h. unsolvatisierten Einzelteilchen. Bei Übergang zu längeren Ketten machen sich Abweichungen in dem Sinne geltend, daß die spezifische Viskosität rascher anzusteigen scheint, als es der Proportionalität entspricht. Der Übergang zu größeren Teilchen wirkt sich somit ähnlich aus, wie der Übergang zu größeren Konzentrationen.

II. Die *theoretische Analyse* liefert Beziehungen für den Einfluß starrer, kugelförmiger und gestreckter Teilchen auf die innere Reibung, und zwar: a) bezüglich der *Konzentration*, b) bezüglich der *Gestalt* und *Größe* dieser Teilchen.

Die Hydrodynamik ergibt bloß Relationen zwischen Viskosität und Teilchengröße (-gestalt). Um zu der gewünschten Beziehung zwischen Viskosität und Molekulargewicht zu gelangen, sind noch Annahmen über den Zusammenhang zwischen Teilchengröße (-gestalt) und Molekulargewicht erforderlich (z. B. Starrheit der Ketten —  $M \sim l$  — oder statistischer Mittelwert bei biegsamen Ketten —  $M \sim \sqrt{l}$  — usw.).

a) Für verdünnte Lösungen resultiert Proportionalität zwischen spezifischer Viskosität und Konzentration, und zwar in gleicher Weise für kugelförmige und gestreckte Teilchen, jedoch mit unterschiedlichem Proportionalitätsfaktor. Der Fall konzentrierterer Lösungen wurde hydrodynamisch konsequent bisher noch nicht betrachtet. Man ist daher einstweilen auf eine halbempirische Behandlungsweise, über die in 2. unter a) berichtet wurde, in Analogie zu den Verhältnissen bei den nichtidealen Gasen angewiesen.

b) Betreffend Teilchenform und -größe sind drei Fälle zu unterscheiden:

1. Für kugelförmige Teilchen gilt die *EINSTEINSche* Beziehung, so daß hier aus der Viskosität allein noch kein Schluß auf Teilchengröße möglich ist.

In diesem Falle sind die *Trägheitskräfte* höchstwahrscheinlich nicht qualitativ, sondern nur quantitativ wirksam und lassen sich durch Verminderung der Geschwindigkeit der (vorgegebenen) Strömung beliebig heruntersetzen.

2. Für *große* gestreckte Teilchen, die der *BROWNSchen* Bewegung *nicht* unterliegen, kommt man zu keinem eindeutig gesichertem Ergebnis. Diese Unbestimmtheit dürfte — wie erörtert — von der Nichtberücksichtigung der *Trägheitskräfte*, die für die Orientierung des Teilchens in bezug auf die (vorgegebene) Strömung wohl wesentlich sein werden, herrühren. Jedenfalls wäre eine experimentelle Bearbeitung dieses Falles, etwa nach dem Vorbild der *TAYLORSchen* Versuche, sehr erwünscht.

3. Für *kleine* gestreckte Teilchen, die der *BROWNSchen* Bewegung unterliegen, aber natürlich noch groß gegenüber der freien Weglänge

des Lösungsmittels sind, so daß die gewöhnliche Hydrodynamik anwendbar ist, ergibt sich ein quadratisches Ansteigen der spezifischen Viskosität mit dem Achsenverhältnis der in der Lösung vorhandenen (d. h. evtl. solvatisierten) Teilchen.

Verwendet man also für große und kleine Teilchen dasselbe Modell, so kann in beiden Fällen unmöglich dieselbe Viskositätsbeziehung resultieren, da im ersten Fall die Brownsche Bewegung zu vernachlässigen ist, im zweiten Fall hingegen nicht.

Die *Gleitung* kann weder bei kugelförmigen noch bei gestreckten Teilchen viel ausmachen, da ja die Größe des Gleitungseinflusses und das Gültigkeitsgebiet der phänomenologischen Hydrodynamik einander ausschließen.

Um das ganze Gebiet auf einen befriedigenden Stand zu bringen, wird man sich einen durchgreifenden Vergleich der experimentellen Daten mit den theoretischen Relationen wünschen. Ein solcher ist aber zur Zeit nur bei kugelförmigen Teilchen möglich. Hier wurde die EINSTEINSche Beziehung wiederholt experimentell geprüft und innerhalb der erreichbaren Fehlergrenzen auch bestätigt.

Ein analoges Verfahren bei länglichen Teilchen ist im Augenblick noch nicht durchführbar, weil beinahe keine Experimente vorliegen, in denen alle diejenigen Voraussetzungen (z. B. Starrheit, Anwendbarkeit der Hydrodynamik) erfüllt sind, die bei der Ableitung der theoretischen Beziehungen verwendet wurden. Es erscheint vielmehr gerade die nächste Aufgabe auf diesem Gebiet zu sein, neue Versuche so anzustellen, daß mit ihrer Hilfe die vorhandenen Beziehungen auf ihre Tragfähigkeit geprüft werden können. Ferner wären in die Theorie vor allen Dingen die Trägheitskräfte einzuführen. Erst dann wird man auch hier eine wirkliche Konsonanz zwischen Theorie und Experiment erwarten können. Gegenwärtig stehen sich die Ergebnisse der experimentellen und der theoretischen Bearbeitung noch etwas unvermittelt gegenüber und gestatten noch keine abschließende Beurteilung des vorliegenden Gebietes.

#### Literaturverzeichnis.

1. Vgl. hierüber z. B. Handbuch der Physik, **7**, S. 91 f, Artikel L. HOPF. Handbuch der Experimentalphysik, **4**, 4. Teil, Artikel S. ERK.
2. Z. B. in den Arbeiten von G. JÄGER: Handbuch der Physik, **9**. Berlin 1926. Vgl. ferner R. O. HERZOG u. H. KUDAR: Z. Physik **80**, 217; **83**, 28 (1933).
3. BILTZ, W.: Z. physik. Chem. **73**, 703 (1910); **B 46**, 1532 (1913); **73**, 507 (1910); **91**, 719 (1916).
4. BERL, E. u. R. BÜTTLER: Z. Schieß- u. Sprengstoffwesen **5**, 82 (1910).
5. DUCLAUX, I. u. E. WOLLMAN: Bull. Soc. chim. France (4) **27**, 417 (1920); C. r. **152**, 1580 (1911).
6. OSTWALD, Wo.: Kolloid-Z. **24**, 7 (1919); **43**, 198 (1927); **49**, 65 (1929).
7. Z. B. H. FIKENTSCHER: Messung der Viskosität solv. Sole 1928. Kolloid-Z. **49**, 135 (1929).

8. Besonders: STAUDINGER, H.: Kolloid-Z. **51**, 71 (1930); **53**, 19 (1930).  
— u. NODZU: B. **63**, 721 (1930).  
— u. W. HEUER: B. **63**, 222 (1930).  
— u. E. OCHIAI: Z. physik. Chem. (A) **158**, 51 (1931); ferner das Buch: Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Berlin: Julius Springer 1932, S. 53f.
9. Vgl. etwa Colloid aspect of textile etc. Trans. Faraday Soc. **1932**, 40 f.
10. Vgl. hierzu: STAUDINGER; Buch S. 56.
11. Vgl. hierzu: H. FIKENTSCHER u. H. MARK: Kolloid-Z. **49**, 135 (1929); ferner H. MARK: Ebenda **53**, 39 (1930).
12. SAURER, E.: Z. physik. Chem. (B) **21**, 161, 186 (1933).
13. FIKENTSCHER, H.: Die Viskosität solv. Sole 1928. Kolloid-Z. **49**, 135 (1929).
14. HESS, K. u. J. SAKURADA: Ebenda **64**, 1183 (1931).
15. KROEPELIN, H.: Ebenda **62**, 3056 (1929).
16. BOEDER, P.: Z. Physik **75**, 258 (1932).
17. EISENSCHITZ, R.: Z. physik. Chem. (A) **158**, 78 (1931).
- 18a. HALLER, W.: Kolloid-Z. **61**, 26 (1932).
18. KUHN, W.: Z. physik. Chem. (A) **161**, 1, 427 (1932); Kolloid-Z. **62**, 269 (1933).
19. RABINOWITSCH, B.: Z. physik. Chem. **145**, 1 (1929).
20. REINER, M.: Kolloid-Z. **50**, 109 (1930).
21. WEISSENBERG, K.: Mitt. dtsh. Mat.-Prüf.-Anst. **1932**, Heft 19.
22. HATSCHKE, E.: Die Viskosität der Flüssigkeiten. Dresden: Th. Steinkopff 1929.
23. Vgl. z. B. Handbuch der Physik, **7**, Artikel: L. HOPF. Handbuch der Experimentalphysik, **4**, 1. Teil, Artikel: S. ERK.
24. Z. B. H. KROEPELIN: B. **62**, 3056 (1929). — S. E. SHEPPARD u. R. C. HOUCK: J. physik. Chem. **34**, 273 (1930); J. Rheol. **1**, 349 (1930). — E. O. KRAEMER u. G. R. SEARS: J. Rheol. **1**, 231 (1930). — A. KÄMPF u. O. SCHRENK: Kolloid-Z. **51**, 165 (1930). — L. BRILLOUIN: J. Physique Radium Serie VI, **3**, 326 (1922).
25. BANCELIN, M.: C. r. **152**, 1382 (1911).
26. ODÉN, SVEN: Z. physik. Chem. **80**, 709 (1912).
27. Z. B. STAUDINGER; Buch S. 56.
28. FIKENTSCHER, H. u. H. MARK: Kolloid-Z. **49**, 135 (1929); vgl. auch H. MARK: Physik und Chemie der Cellulose. Berlin: Julius Springer 1932. S. 79 f.
29. Vgl. STAUDINGER; Buch S. 56 f.
30. HESS, W. R.: Kolloid-Z. **27**, 1 (1927).
31. ARRHENIUS, S.: Med. Nobel-Inst. **4**, Nr 13 (1916).
32. BAKER, F.: J. Chem. Soc. **103**, 1655 (1913).
33. MARDLES, E. W. J.: Trans. Faraday Soc. **18**, 3 (1923).
34. ARRHENIUS, S.: Z. physik. Chem. **1**, 285 (1887).
35. BERL, E. u. R. BÜTLER: Z. Schieß- u. Sprengstoffwesen **5**, 82 (1910).
36. DUCLAUX, J. u. E. WOLLMAN: C. r. **152**, 1580 (1911).
37. STAUDINGER, H.: Vgl. besonders hierzu Kolloid-Z. **53**, 19 (1930).
38. FIKENTSCHER, H.: Messung der Viskosität solv. Sole 1928.
39. LAAR, J. J. VAN: Arch. Mus. Teyler **6**, 327 (1900).
40. BOLTZMANN, L.: Ann. Physique **21**, 359 (1906).
41. Vgl. etwa H. MARK Buch S. 84, Tabelle 15; sowie Text auf S. 84 u. 85.
42. Z. B. H. FIKENTSCHER u. H. MARK: Kolloid-Z. **49**, 135 (1929).
43. OST, H.: Z. angew. Chem. **32**, 66 (1919).
44. Vgl. hierzu im STAUDINGERSCHEN Buch die Tabellen 18, S. 68; 21, S. 72; 22, S. 73; 23, S. 75 und 25, S. 76.
45. Vgl. H. STAUDINGER u. R. NODZU: B. **63**, 721 (1930).
46. Vgl. hierzu die ausführliche Diskussion bei H. STAUDINGER; Buch S. 60 f.
47. Vgl. hierzu besonders STAUDINGER; Buch S. 169.
48. BERGMANN, M. u. H. MACHEMER: B. **63**, 316 (1930); vgl. auch W. N. HAWORTH u. H. MACHEMER: J. Chem. Soc. **1932**, 2270.
49. HERZOG, R. O. u. A. DERIPASKO: Cellulosechemie **13**, 25 (1932).

50. BÜCHNER, E. H. u. P. J. P. SAMWELL: The Colloid Aspects of Textile etc. Trans. Faraday Soc. **1932**, 32 f.
51. VAN CAMPEM, P.: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **50**, 915 (1931).
52. KRAEMER, E. O. u. F. J. VAN NATTA: J. physical. Chem. **36**, 3175 (1932).
53. Vgl. hierzu M. REINER u. S. ERK: Z. Physik **79**, 137 f. (1932).
54. KIRCHHOFF, G.: Vorlesungen über Mechanik, 3. Aufl., S. 378. Leipzig: Teubner 1883.
- 54a. EPSTEIN, P. S.: Physic. Rev. **23**, 710 (1924).
- 54b. SEXL, TH.: Ann. Physik **81**, 855 (1926).
55. EINSTEIN, A.: Ann. Physik **19**, 289 (1906); Berichtigung hierzu: **34**, 591 (1911); Kolloid-Z. **27**, 137 (1930).
56. OSEEN, C. W.: Hydrodynamik, S. 156 f. AVG. Leipzig 1927.
57. TAYLOR, G. I.: Proc. Roy. Soc., Lond. **138**, 240 (1932).
58. JEFFERY, G. B.: Ebenda **102**, 161 (1923).
59. EISENSCHITZ, R.: Z. physik. Chem. (A) **163**, 133 (1933).
60. TAYLOR, G. I.: Proc. Roy. Soc., Lond. **103**, 58 (1923).
61. KUHN, W.: Z. physik. Chem. (A) **161**, 427 (1932).
62. ONSAGER, L.: Physic. Rev. (A) **40**, 1028 (1932).
63. SCHULZ, G. V.: Z. physik. Chem. (A) **158**, 237; **160**, 409; **161**, 441 (1932).

# Über Para- und Orthowasserstoff<sup>1</sup>.

Von **L. FARKAS**, Berlin-Dahlem.

Mit 26 Abbildungen.

<b>Inhaltsverzeichnis.</b>		Seite
I.	Einleitung . . . . .	163
II.	Die Theorie der Para- und Orthozustände beim H <sub>2</sub> und ihre Konsequenzen	
	1. Quantenmechanische Begründung der Para- und Orthozustände . . . . .	165
	2. Thermodynamische Konsequenzen des Termzerfalls . . . . .	170
III.	Experimentelle Ergebnisse über die Eigenschaften von Para- und Orthowasserstoff	
	1. Darstellung von reinem Parawasserstoff . . . . .	174
	2. Konzentrationsmessung in p-H <sub>2</sub> -o-H <sub>2</sub> -Gemischen . . . . .	175
	3. Spezifische Wärme . . . . .	178
	4. Umwandlungswärme . . . . .	181
	5. Entropie, freie Energie, chemische Konstante und Dampfdruck . . . . .	181
	6. Optische Eigenschaften . . . . .	185
	7. Magnetische Eigenschaften von p-H <sub>2</sub> und o-H <sub>2</sub> . . . . .	188
	8. Chemische Eigenschaften, gaskinetische Daten . . . . .	189
IV.	Gegenseitige Umwandlung von Para- und Orthowasserstoff	
	1. Homogene Umwandlung . . . . .	190
	a) Strahlung . . . . .	190
	b) Thermische Umwandlung und die Reaktion $H + pH_2 \rightleftharpoons oH_2 + H$ . . . . .	190
	c) Umwandlung durch paramagnetische Stoffe . . . . .	198
	d) Umwandlung des flüssigen und festen Wasserstoffes . . . . .	206
	2. Heterogene Katalyse der Umwandlung . . . . .	207
	a) Tieftemperaturmechanismus . . . . .	208
	b) Hochtemperaturmechanismen . . . . .	210
V.	Anwendungen	
	1. Messung der H-Atomkonzentration . . . . .	213
	2. Energieaustausch an der Grenzfläche Metall-H <sub>2</sub> . . . . .	214
	3. Bestimmung der Selbstdiffusionskonstante des H <sub>2</sub> . . . . .	216
	Literaturverzeichnis . . . . .	216

## I. Einleitung.

Die Entdeckung des Para- und des Orthowasserstoffes war eine der schönsten experimentellen Bestätigungen der Quantenmechanik, von der die Existenz dieser zwei Wasserstoffarten vorausgesagt wurde.

<sup>1</sup> Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.

Aber darüber hinaus ergab die weitere Untersuchung ihrer Eigenschaften eine Reihe von Anwendungsmöglichkeiten und wichtige Resultate für die physikalische Chemie. Die historische Entwicklung, die zur Entdeckung der beiden Wasserstoffarten führte, war kurz die folgende:

Der seit längerer Zeit [MECKE (56, 57)] bekannte Intensitätswechsel bzw. Ausfall von Linien in den Banden der Moleküle mit gleichen Kernen wurde von HEISENBERG (46, 47), ferner von HUND (50) mit einer speziell in der Quantenmechanik auftretenden Symmetriebetrachtung in Zusammenhang gebracht, deren sinngemäße Anwendung auf den Fall des  $H_2$  zu der Annahme führte, daß die Molekülzustände in zwei Arten von Zuständen eingeteilt werden müssen, die miteinander praktisch nicht kombinieren, wodurch die Eigenschaften der Spektren erklärt werden konnten. Die wesentlichste Konsequenz dieses Termzerfalls wurde von DENNISON (16) gezogen, indem er erkannte, daß der Wasserstoff bei tiefen Temperaturen in vieler Hinsicht als Mischung zweier Gase anzusehen ist, die nicht im *thermischen Gleichgewicht* sind. Es gelang ihm mit dieser Annahme den von EUCKEN (18) schon im Jahre 1912 entdeckten besonderen Verlauf der Rotationswärme des  $H_2$  bei tiefen Temperaturen quantitativ zu erklären. Es war also zu erwarten, daß infolge allmählicher Gleichgewichtseinstellung bei  $H_2$  eine zeitliche Änderung gewisser thermischer Eigenschaften bei tiefen Temperaturen auftritt. BONHOEFFER und HARTECK (3, 4, 5, 6, 7) haben das Verdienst, die *Katalysierbarkeit der Gleichgewichtseinstellung* bei tiefen Temperaturen, sowie eine einfache und empfindliche Methode des Nachweises der beiden Wasserstoffarten entdeckt zu haben, wodurch sie nicht nur die erste sichere Bestätigung der DENNISONschen Theorie erbrachten, sondern auch eine ganze Reihe von charakteristischen Unterschieden der beiden Modifikationen nachweisen konnten. Schon vor BONHOEFFER und HARTECK haben GIAUQUE und JOHNSTON (37) „Umwandlungsversuche“ angestellt indem sie die zeitliche Änderung des Dampfdruckes beim Tripelpunkt verfolgten, doch konnten sie wegen der Kleinheit des beobachteten Effektes keinen sicheren Schluß auf die Existenz der Modifikationen ziehen. Erst die BONHOEFFER-HARTECKschen Messungen bestätigten die Realität ihrer Beobachtung. Fast gleichzeitig mit BONHOEFFER und HARTECK haben auch EUCKEN und HILLER (19, 20) die Existenz der beiden  $H_2$ -Modifikationen durch Messung der zeitlichen Änderung der spezifischen Wärme des Wasserstoffes bei tiefen Temperaturen nachweisen können.

Die meisten weiteren experimentellen Untersuchungen, die sich mit der Para-Orthowasserstoff-Frage beschäftigen, haben zur *Grundlage* die BONHOEFFER-HARTECKsche *Versuchsmethodik*. Im folgenden werden die Arbeiten in sachlichem Zusammenhang, ohne Rücksicht auf die eben angedeutete historische Entwicklung behandelt.



## II. Theorie der Para- und Ortho-Zustände des $H_2$ und ihre Konsequenzen.

### 1. Quantenmechanische Begründung der Para- und Orthozustände.

Als Para- ( $pH_2$ ) und Orthowasserstoff ( $oH_2$ ) werden zwei verschiedene Arten des gewöhnlichen Wasserstoffmoleküls bezeichnet, die sich in der Orientierung der Kernmagnete und in ihrer Rotationsquantenzahl unterscheiden. Beim  $pH_2$  sind im Grundzustand die Kernmagnete der beiden Kerne *antiparallel* ( $\uparrow\downarrow$ ) gestellt und das Molekül kann nur mit *geradzahligen* Rotationsquanten rotieren. Im  $oH_2$  stehen die Kernmagnete *parallel* ( $\uparrow\uparrow$ ) und die Rotationsquantenzahl kann nur *ungeradzahlige* Werte annehmen. Während normalerweise ein unsymmetrisch gebautes Molekül, z. B. HCl, ohne weiteres von einem geradzahligen Rotationszustand in einen ungeradzahligen übergehen kann, ist dies beim aus gleichen Kernen aufgebauten  $H_2$  spontan nicht (bzw. nur äußerst selten) möglich, so daß die *Unterscheidung von  $pH_2$  und  $oH_2$*  in gewöhnlichem  $H_2$  *nicht nur als Bezeichnung der genannten inneren Struktur bedeutet, sondern wegen des „Übergangverbots“  $p \nleftrightarrow o$  zwei in vieler Hinsicht unterscheidbare und voneinander trennbare Gase kennzeichnet.* Die Zusammengehörigkeit der beiden Merkmale, Kernspinnorientierung und Rotationsquantenzahl, ferner das Übergangsverbot  $p \nleftrightarrow o$  folgen aus der Quantenmechanik und sollen im folgenden erläutert werden.

Die Energiezustände eines atomaren Systems werden aus der SCHRÖDINGER-Gleichung gewonnen, die für die inneren Freiheitsgrade des  $H_2$ -Moleküls (Elektronen und Kerne als Punktladungen, also ohne Spin, betrachtet, folgendermaßen lautet<sup>1</sup>:

$$\left\{ \frac{1}{m} (\Delta_1 + \Delta_2) + \frac{1}{M} \Delta_{I, II} + \frac{8\pi^2}{h^2} (E_n - V) \right\} \Psi_n = 0. \quad (I)$$

Die potentielle Energie hat die Form

$$V = \frac{e^2}{r_{I, II}} + \frac{e^2}{r_{1, 2}} - \frac{e^2}{r_{I, 1}} - \frac{e^2}{r_{I, 2}} - \frac{e^2}{r_{II, 1}} - \frac{e^2}{r_{II, 2}},$$

1 und 2 bezeichnet die Elektronen, I und II die Kerne.

Für den Grundzustand des  $H_2$ -Moleküls, wie auch für alle  $\Sigma$ -Zustände, läßt sich die Lösung der obigen Gleichung näherungsweise in der Form

$$\Psi_{nj} = \chi_n(1, 2, I, II) P_j(\vartheta, \varphi)$$

schreiben.  $\chi_n$  bedeutet dabei eine Funktion, die für alle Rotationszustände desselben Elektronenschwindungszustandes ( $n$ ) dieselbe ist und nur von der Konfiguration des Moleküls (von den gegenseitigen

<sup>1</sup> Siehe z. B. DE KRONIG: Z. Physik **46**, 814; **50**, 347 (1928).

Abständen der Kerne und der Elektronen) abhängt. Unabhängig ist  $\chi_n$  dagegen von der Lage des Moleküls im Raume, wogegen  $P_j(\vartheta, \varphi)$  gerade nur von der Richtung der Kernverbindungsline abhängt:  $\vartheta$  und  $\varphi$  sind die Polabstände und Azimut der Kernverbindungsline in einem raumfesten Koordinatensystem.

Für  $P_j(\vartheta, \varphi)$  läßt sich aus der ursprünglichen SCHRÖDINGER-Gleichung die Gleichung:

$$\frac{1}{\sin \vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial P_j}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 P_j}{\partial \varphi^2} + \frac{4 \pi^2 E_j}{h^2} R^2 M P_j = 0 \quad (3)$$

gewinnen, wobei  $M R^2 = 2J$  das Trägheitsmoment des  $H_2$ -Moleküls bedeutet<sup>1</sup>. Die Lösungen dieser Gleichung sind

$$P_j = P_{jm}(\cos \vartheta) e^{\pm i m \varphi} \quad (m \leq j) \quad (4)$$

und die Eigenwerte

$$E_j = \frac{j(j+1) h^2}{8 \pi^2 J}. \quad (5)$$

Der Eigenwert  $E_j$  ist die Energie der Rotationszustände mit der Quantenzahl  $j$  und Drehimpuls  $\frac{h}{2\pi} \sqrt{j(j+1)}$ . Die Funktionen  $P_{jm}(\cos \vartheta)$  sind die sog. Kugelflächenfunktionen<sup>2</sup> und man sieht, da  $E_j$  nicht von  $m$  abhängt, daß zu jedem Eigenwert  $E_j$ ,  $2j+1$  Eigenfunktionen:

$$P_{j0}, P_{j1} e^{i\varphi}, P_{j1} e^{-i\varphi}, P_{j2} e^{2i\varphi} \dots P_{jj} e^{+ij\varphi}, P_{jj} e^{-ij\varphi}$$

gehören.

Diese  $2j+1$ fache „Entartung“ des Eigenwertes  $E_j$  bedeutet, daß sein statistisches Gewicht

$$g_j = 2j + 1$$

<sup>1</sup> Das hier eingeführte  $R$  ist der mittlere Kernabstand  $r_I, II$  für den betrachteten Elektronenschwingungszustand. Beim Grundterm des Wasserstoffs ist das Trägheitsmoment nach TAKEO HORI (49) auf Grund der Bandenanalyse im niedrigsten ( $1/2$ -quantigen) Schwingungszustand:  $J = 4,66 \cdot 10^{-41} \text{ g cm}^2$ .

<sup>2</sup> Die Funktionen  $P_{jm}(x)$  sind durch die Gleichungen

$$P_{jm}(x) = (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m P_j(x)}{d x^m} \quad m \leq j$$

und

$$P_j = \frac{1}{2^j j!} \frac{d^j (x^2-1)^j}{d x^j}$$

definiert. Die ersten Kugelflächenfunktionen sind:

$$\begin{aligned} P_{00} &= 1, & P_{10} &= \cos \vartheta, & P_{11} &= \sin \vartheta, \\ P_{20} &= \frac{1}{2} (3 \cos^2 \vartheta - 1), & P_{21} &= 3 \sin \vartheta \cos \vartheta, & P_{22} &= 3 \sin^2 \vartheta, \\ P_{30} &= \frac{1}{2} (5 \cos^3 \vartheta - 3 \cos \vartheta), & P_{31} &= \frac{3}{2} \sin \vartheta (5 \cos^2 \vartheta - 1), \\ P_{32} &= 15 \sin^2 \vartheta \cos \vartheta, & P_{33} &= 15 \sin^3 \vartheta. \end{aligned}$$

beträgt. In der älteren Quantentheorie entsprach den  $2j+1$  unabhängigen Eigenfunktionen  $2j+1$  ganzzahlige Richtungsquantelungen des Drehimpulses  $\frac{h}{2\pi}j$  gegenüber einem Magnetfeld ( $m$  wird deshalb auch als magnetische Quantenzahl bezeichnet).

Bis jetzt wurden die Kerne ohne Kernmagnete betrachtet. Der Zusammenhang der Rotationsquantenzahl mit der Kernspinorientierung geht auf einen fundamentalen von HEISENBERG (46, 47) entdeckten Sachverhalt zurück:

Die Unterscheidbarkeit der Elektronen und Kerne kommt dadurch in den Eigenfunktionen der SCHRÖDINGER-Gleichung zum Ausdruck, daß diese (ohne Berücksichtigung der Elektronen- und Kernspins) bei der Permutation der kartesischen Koordinaten der Partikel bis auf das Vorzeichen ungeändert bleiben muß.

Es gibt also Typen von Wellenfunktionen (eine mit dem Vorzeichen  $+$  und eine mit  $-$ ), von

denen bei den Atomspektren in der Natur nur diejenige realisiert ist, die bei Berücksichtigung der Elektronenspinne bei Vertauschung irgend zweier Elektronenpaare ihr Vorzeichen ändert. Es muß also z. B.  $\Psi(1\dots k l\dots n s_1\dots s_k s_l\dots s_n) = -\Psi(1\dots l k\dots n s_1\dots s_l s_k\dots s_n)$  (6) sein, wobei  $k$  und  $l$  die kartesischen,  $s_k$  und  $s_l$  die je zweier Werte fähigen Spinkoordinaten des  $k$ ten und des  $l$ ten Elektrons bedeuten.

Diese „Antisymmetrie“ der Wellenfunktion in allen Elektronen ist die Folge des PAULI-Verbots; denn auf diese Weise werden alle Wellenfunktionen Null, die in allen Koordinaten übereinstimmenden Elektronenpaaren enthalten.

Bei zweiatomigen Molekülen mit gleichen Kernen gilt Analoges in bezug auf die Symmetrie der Wellenfunktion [HUND (50)]: Sie behält bei Vertauschung der kartesischen Koordinaten der Kerne entweder ihr Vorzeichen oder nicht.

Im Fall des  $H_2$ -Moleküls kann man, da die Eigenfunktionen der Rotationszustände im Grundzustand bekannt sind, angeben, in welchen Zuständen eine Vertauschung der kartesischen Koordinaten der Kerne die Wellenfunktion ungeändert läßt bzw. einen Vorzeichenwechsel bewirkt. In Abb. 1a und 1b sind die Lagen der Kerne und Elektronen schematisch vor und nach einer Vertauschung angegeben. Um die Wellenfunktionen, die zu diesen zwei Konfigurationen gehören, vergleichen zu können, schaltet man zweckmäßigerweise eine Zwischenkonfiguration ein, 1c, die sich von 1a durch die entgegengesetzte Richtung der Kernverbindungsline unterscheidet, d. h. die innere

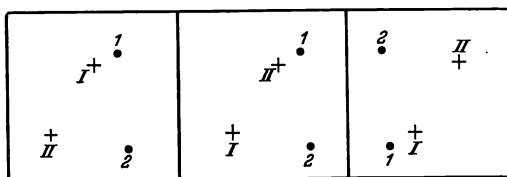


Abb. 1a.

Abb. 1b.

Abb. 1c.

Abb. 1a—c. Schema der Vertauschung der Kerne im  $H_2$ -Molekül.

Konfiguration von 1a und 1c ist identisch, nur  $\vartheta$  ist durch  $\pi - \vartheta$  und  $\varphi$  durch  $\varphi + \pi$  ersetzt. Führt man diese Substitution in  $P_{jm}$  aus, so multipliziert sich es sich mit  $(-1)^j$ . Um nun von 1c zu 1b zu kommen, muß man noch die beiden Elektronen an der Kernverbindungsline und an den Mittelsenkrechten der Kerne spiegeln. Im Grundzustand ändert sich  $\chi_0$  bei dieser Transformation nicht<sup>1</sup>, so daß die Eigenfunktion  $\chi_0 P_{jm}$  bei geradzahigen Rotationstermen symmetrisch ( $(-1)^{2j} = +1$ ), bei den ungeradzahigen Rotationstermen antisymmetrisch ( $(-1)^{2j+1} = -1$ ) in den kartesischen Koordinaten der Kerne ist<sup>2</sup>.

Wenn man die Kernspine der Protonen noch in Betracht zieht, und dem Proton einen Kernspin  $\frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}$  zuschreibt, so können diese wie die zwei Elektronen im He-Atom gegeneinander antiparallel oder parallel sich einstellen. Die antiparallele Kernspinorientierung entspricht einem „Kernspinsingulett“-Zustand mit dem statistischen Gewicht 1, die parallele Kernspinorientierung dem „Kerntriplett“-Zustand mit dem statistischen Gewicht 3.

Von vornherein kann man nicht sagen, welche der beiden Kernspinorientierungen z. B. bei den geradzahigen Rotationszuständen in der Natur vorkommt. Daß jeder Rotationszustand im untersten Elektronenzustand des  $H_2$ -Moleküls nur mit einer der beiden Kernspinorientierungen möglich ist, liefert die Analyse der  $H_2$ -Molekülspektren. Sind es die geradzahigen Rotationsterme, zu denen die antiparallele Kernspinorientierung gehört, so ist die Reihe der statistischen Gewichte  $g_j$

$$1, 3 \cdot 3, 5, 3 \cdot 7, 9, 3 \cdot 11, \quad (7)$$

im umgekehrten Fall

$$3 \cdot 1, 3, 3 \cdot 5, 7, 3 \cdot 9, 11. \quad (7a)$$

Die Entscheidung zwischen diesen Möglichkeiten wurde zugunsten der ersteren von DENNISON (16) gegeben, indem die Temperaturabhängigkeit der Rotationswärme des  $H_2$  nur mit den statistischen Gewichten gemäß (7) in Einklang zu bringen ist<sup>3</sup>. In bezug auf die Symmetrieeigenschaft der Wellenfunktion bedeutet dies, daß diese bei der Vertauschung der Kerne und ihrer Spins ihr Vorzeichen wechseln muß, d. h. auch für die Protonen gilt das PAULI-Verbot<sup>4</sup>.

<sup>1</sup> Solche Elektronenterme werden als „gerade“ (mit dem Index-g) bezeichnet.

<sup>2</sup> Im ersten angeregten Zustand ändert  $\chi_1$  dabei sein Vorzeichen („ungerader“ Term mit  $u$  bezeichnet), so daß in diesem Zustand die geraden Rotationsterme in den kartesischen Koordinaten der Kerne antisymmetrisch und die ungeraden Rotationsterme symmetrisch sind. (Siehe WIGNER und WITMER (74), wo die Symmetrieeigenschaften  $g$  und  $u$  jedoch mit + und - bezeichnet sind.)

<sup>3</sup> Näheres siehe Kapitel II, 2 und Kapitel III, 3.

<sup>4</sup> Während also beim  $H_2$  die Eigenfunktionen in allen Partikeln bei Berücksichtigung ihrer Spine antisymmetrisch sind, gilt dies keineswegs allgemein für die Eigenfunktionen der Moleküle, die aus zusammengesetzten Kernen bestehen. Die von HEITLER und HERZBERG (48) und von E. WIGNER (76) aufgestellte Regel bezüglich der Symmetrie-

Die in den *kartesischen Kernkoordinaten antisymmetrischen Zustände werden als ortho-(o)-Zustände, die in den kartesischen Kernkoordinaten symmetrischen Zustände als para-(p)-Zustände bezeichnet*<sup>1</sup>.

Zwischen den p- und o-Zuständen besteht ein sehr streng gültiges Übergangsverbot. Hätten die Kerne kein magnetisches Moment, so wäre die Übergangswahrscheinlichkeit durch spontane Ausstrahlung exakt gleich Null, denn für die Übergangswahrscheinlichkeit maßgebliche Integral ( $x$ -Komponente)

$$\int (x_1 + x_2 - X_I - X_{II}) \Psi_{0j} \Psi_{0j+1} d\tau = 0 \quad (8)$$

verschwindet in diesem Fall<sup>2</sup>.

Infolge der Wechselwirkung der Kernmagnete treten nach WIGNER (75) noch, wenngleich kleine Zusatzglieder bei den Eigenfunktionen  $\Psi_{0j}$  und  $\Psi_{0j+1}$  auf, die ihre exakte Symmetrie bzw. Antisymmetrie in den kartesischen Koordinaten der Kerne zerstören. Statt  $\Psi_{0j}$  kann man

$$\Psi'_{0j} = \Psi_{0j} + \sum_{j'} a_{j'} \Psi_{0j'} + \sum_{n j'} b_{n j'} \Psi_{n j'}$$

setzen, wobei  $j'$  die Summation über alle Rotationszustände und  $n$  über die Elektronenzustände bedeutet. Setzt man den entsprechenden Ausdruck für  $\Psi'_{0j+1}$  in das Integral (8) ein, so erhält man mehrere Arten von Gliedern: erstens (8) selber; dies ist aber Null. Zweitens Glieder:  $a_{j'} \int \Psi_{0j'} (x_1 + x_2 - X_I - X_{II}) \Psi_{0j+1} d\tau$ , diese verschwinden aber ebenfalls, selbst dann, wenn  $j'$  und  $j+1$  zwei p- oder zwei o-Zustände bedeuten (Ausfall des Rotationspektrums). Die Größenordnung der übrigenbleibenden Glieder

$$b_{n j'} \int \Psi_{n j'} (x_1 + x_2 - X_I - X_{II}) \Psi_{n j'+1} d\tau$$

eigenschaft der Wellenfunktion der zweiatomigen, aus gleichen Kernen bestehenden, Moleküle besagt, daß die Kerne mit ungeradzahligem Atomgewicht der Fermistatistik (die Wellenfunktion ist antisymmetrisch), die mit geradzahligem Atomgewicht der Bosestatistik (die Wellenfunktion ist symmetrisch) gehorchen. Das Proton ist für den ersten Fall, der Stickstoffkern für den zweiten Fall ein Beispiel. (Das Deuteron  $H^2$  gehorcht auch der Bosestatistik. Siehe G. N. LEWIS und M. F. ASHLEY *Physic. Rev.* **43**, 837 (1933). Die Zuordnung der Rotationsquantenzahl und Kernspinorientierung geschieht bei den zweiatomigen Molekülen genau so wie beim  $H_2$ ; bei  $\Sigma g$  Termen und *Fermistatistik* sind die statistischen Gewichte der *geradzahlig*en Rotationsterme mit  $i(2i+1)$ , die der *ungeradzahlig*en Rotationsterme mit  $(i+1)(2i+1)$ , ( $i$  der Kernspin) zu erhöhen. Im Falle eines  $\Sigma u$  Terms oder bei Bosestatistik der Kerne ist die Zuordnung umgekehrt. Moleküle, deren Kerne keinen Kernspin haben ( $i=0$ ) bieten einen Sonderfall, in dem bei ihnen die eine Hälfte der Rotationsterme [diejenigen, deren statistisches Gewicht mit  $i(2i+1)$  zu multiplizieren wäre] vollständig weg.

<sup>1</sup> Im ersten angeregten Elektronenzustand  $^1\Sigma u$  des  $H_2$ -Moleküls sind also nach Anm. 1 Seite 168 die geraden Rotationsterme die o-Zustände und die ungeraden die p-Zustände. Im allgemeinen werden immer die Zustände mit dem größeren statistischen Gewicht als Orthozustände bezeichnet.

<sup>2</sup> Dies sieht man leicht ein, wenn man bedenkt, daß das elektrische Moment bei der Vertauschung der Kerne sich nicht ändern darf, während (8) dabei das Vorzeichen wechseln sollte, was eben nur so möglich ist, daß (8) identisch Null ist.

kann man abschätzen; sie sind wegen des großen Abstandes bei  $H_2$  vom Grundzustand zum nächst höheren Elektronenzustand ( $E \sim 10$  Volt) und der Kleinheit der Wechselwirkungsenergie der Kerne ( $\sim 3 \cdot 10^{-6}$  Volt) so klein, daß sie nur zu einer Übergangswahrscheinlichkeit von  $10^{-10}$  sec Anlaß geben.

Neben dieser außerordentlich langsam verlaufenden monomolekularen Umwandlung existieren weitere bimolekular verlaufende Übergänge zwischen den p- und o-Zuständen. Als solche ist in Betracht zu ziehen der *unmechanische* Austausch der Protonen beim Stoß zweier  $H_2$ -Moleküle, wobei eine Umorientierung der Kernspins stattfinden kann. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion wurde von HALL und OPPENHEIMER (43) berechnet, sie kommen zu einer Halbwertszeit von etwa 3 Jahren bei Atmosphärendruck<sup>1</sup>. Auch beim Stoß eines p $H_2$  oder o $H_2$ -Moleküls mit einem Fremdmolekül kann prinzipiell — allerdings äußerst selten, eine Umwandlung der beiden Wasserstoffarten ineinander stattfinden. Die Umwandlung p  $\rightleftharpoons$  o beim Zusammenstoß mit einem paramagnetischen Fremdmolekül wird in Kapitel IV, 1 c behandelt, der Fall der Einwirkung diamagnetischer Moleküle auf p $H_2$  und o $H_2$  ist noch nicht genau durchgerechnet worden, die rohe Abschätzung zeigt, daß eine solche Umwandlung von p $H_2$  in o $H_2$ -Moleküls (oder umgekehrt) bei Zimmer-temperatur erst bei etwa jedem  $10^{18}$  Stoß erfolgt.

## 2. Thermodynamische Konsequenzen des Termzerfalls.

Der Zerfall der Wasserstoffterme in zwei miteinander nicht (bzw. sehr schwach) kombinierende Termsysteme hat eine Reihe von Konsequenzen bezüglich des thermischen Verhaltens von  $H_2$  ergeben. Auf Grund der Energieabstände der Rotationsterme und ihrer statistischen Gewichte können die thermischen Eigenschaften der beiden  $H_2$ -Arten berechnet werden.

Das thermodynamische Gleichgewichtsverhältnis  $\beta = \frac{pH_2}{oH_2}$  ist durch das BOLTZMANNsche Gesetz gegeben:

$$\beta(T) = \frac{Z_{pH_2}}{Z_{oH_2}}, \quad (9)$$

wo

$$Z_{pH_2} = \sum_{j \text{ gerade}} (2j+1) e^{-\frac{E_j}{kT}} = 1 + 5e^{-6\sigma} + 9e^{-20\sigma} + 13e^{-42\sigma} + \dots \quad (10)$$

$$Z_{oH_2} = 3 \sum_{j \text{ ungerade}} (2j+1) e^{-\frac{E_j}{kT}} = 3(3e^{-2\sigma} + 7e^{-12\sigma} + 11e^{-30\sigma}) + \dots \quad (11)$$

die Zustandsummen bedeuten. Dabei ist:

$$\sigma = \frac{h^2}{8\pi^2 J k T} = \frac{84,997}{T}. \quad (12)$$

<sup>1</sup> Die Stoßausbeute ist etwa  $e^{-\left(\frac{M}{m}\right)^{1/2}}$ .

Der Ausdruck (9) liefert für hohe Temperaturen ( $kT > \frac{h^2}{4\pi^2 J}$ ) den asymptotischen Wert  $1/3$ , für niedrige Temperaturen ( $kT < \frac{h^2}{4\pi^2 J}$ )<sup>1</sup> wird er unendlich. Der Grenzwert  $\beta = 1/3$  ist durch das Verhältnis der Kernmultiplizitäten bedingt; er wird praktisch schon bei Zimmertemperatur erreicht, und weitere Temperaturerhöhung ändert nichts mehr an diesem Mischungsverhältnis. Der gewöhnliche Wasserstoff ist also aus  $1/4$  pH<sub>2</sub> +  $3/4$  oH<sub>2</sub> zusammengesetzt<sup>2</sup>.

In Tabelle I [nach HARKNESS und DEMING (44)] ist  $\beta$  und die % pH<sub>2</sub> =  $\frac{100\beta}{1+\beta}$  für verschiedene Temperaturen angegeben (s. auch Abb. 2).

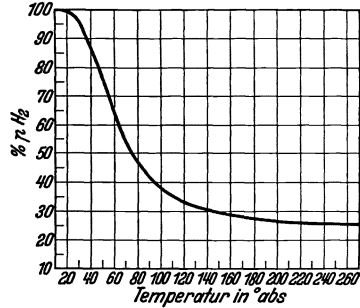


Abb. 2. Abhängigkeit der pH<sub>2</sub>-Konzentration von der Temperatur.

Tabelle I. Gleichgewichtsverhältnis und %-Gehalt an pH<sub>2</sub> in Abhängigkeit von der Temperatur.

T	β	% pH <sub>2</sub>	T	β	% pH <sub>2</sub>	T	β	% pH <sub>2</sub>
20	544,8	99,82	76	1,046	51,13	95	0,6801	40,48
21	363,5	99,73	77	1,017	50,41	100	0,6262	38,51
22	251,6	99,60	78	0,9894	49,73	105	0,5829	36,82
23	179,8	99,45	79	0,9626	49,05	110	0,5456	35,30
24	132,2	99,25	80	0,9377	48,39	115	0,5152	34,00
25	99,57	99,01	81	0,9140	47,75	120	0,4897	32,87
30	32,07	96,98	82	0,8916	47,13	130	0,4498	31,03
35	14,28	93,45	83	0,8702	46,53	140	0,4208	29,62
40	7,780	88,61	84	0,8500	45,95	150	0,3994	28,54
45	4,853	82,91	85	0,8307	45,37	160	0,3835	27,72
50	3,327	76,89	86	0,8123	44,82	170	0,3715	27,09
55	2,443	70,96	87	0,7981	44,39	180	0,3555	26,23
60	1,890	65,39	88	0,7781	43,76	210	0,3463	25,72
65	1,521	60,33	89	0,7621	43,25	230	0,3409	25,42
70	1,264	55,83	90	0,7469	42,75	250	0,3377	25,24
75	1,077	51,86	91	0,7323	42,27	270	0,3357	25,13

<sup>1</sup> Bei der Temperatur  $T = \frac{h^2}{4\pi^2 k J} = 105^0$  abs. ist das Verhältnis von  $\frac{pH_2}{oH_2}$  schon auf den doppelten Wert des Grenzwertes  $1/3$  angestiegen. Man sieht, daß diese „charakteristische Temperatur“ im Falle des Wasserstoffes deshalb so hoch liegt, weil die dafür wesentlich maßgebliche Größe, das erste Rotationsquant  $\frac{h^2}{4\pi^2 J}$  in diesem Falle besonders groß ist. Bei anderen Molekülen ist diese Temperatur im Verhältnis  $\frac{M}{MH_2}$  kleiner, so daß man, sofern sie p- und o-Zustände haben, eine Verschiebung des normalen Verhältnisses  $\frac{p}{o}$  erst bei sehr tiefen Temperaturen zu erwarten hat.

<sup>2</sup> Diese spezielle Mischung wird im folgenden als normal H<sub>2</sub> (nH<sub>2</sub>) bezeichnet, unabhängig von der Temperatur, bei der man sie betrachtet. Im Gegensatz dazu wollen wir als Gleichgewichtswasserstoff (gH<sub>2</sub>) denjenigen Wasserstoff bezeichnen, der bei der betrachteten Temperatur die thermodynamische Gleichgewichtsmischung in bezug auf pH<sub>2</sub> und oH<sub>2</sub> aufweist. Bei hohen Temperaturen ist gH<sub>2</sub> = nH<sub>2</sub>.

Bei Temperaturerniedrigung folgt die Gleichgewichtseinstellung infolge des oben besprochenen Übergangsverbotes  $p \gtrsim 0$  nicht ohne weiteres die Formel (9), sondern wie DENNISON (16) zuerst erkannte, bleibt das Mischungsverhältnis  $1/4 p + 3/4 oH_2$  erhalten, so daß der normalerweise auf tiefe Temperaturen abgekühlte Wasserstoff sich nicht im *thermodynamischen Gleichgewicht* befindet. Die  $pH_2$ -Moleküle sammeln sich lediglich dabei im *nullquantigen*, die  $oH_2$ -Moleküle im *einquantigen Rotationszustand*. Unter der Annahme eines temperaturkonstanten Mischungsverhältnisses  $\beta = 1/3$  hat DENNISON (16) den Abfall der Rotationswärme berechnet und fand, daß der Temperaturverlauf der so berechneten Rotationswärme quantitativ mit den experimentell gemessenen Werten von EUCKEN (18) übereinstimmt. In Kapitel III, 3 sind die experimentellen Daten zusammengestellt.

Die spezifische Wärme wird auf Grund der allgemeinen Formel berechnet.

$$C = \frac{dE}{dT}. \quad (13)$$

Dabei ist

$$E = \frac{3}{2} RT + RT \frac{d \ln Z}{dT} \quad (14)$$

und man erhält nach einer Umformung für die reine Rotationswärme

$$C^{\text{rot}} = -R \frac{d}{dT} \cdot \frac{d \ln Z}{d \frac{1}{T}} = R \sigma^2 \frac{d^2 \ln Z}{d \sigma^2}. \quad (15)$$

In der Tabelle 2 [GIAUQUE (40)] ist die reine Rotationsenergie  $E_{\text{rot}} = E - 3/2 RT$  nach den Formeln

$$E_{pH_2}^{\text{rot}} = N \cdot \frac{\sum (2j+1) E_j e^{-\frac{E_j}{kT}}}{Z_{pH_2}}, \quad (j \text{ gerade}), \quad (16a)$$

$$E_{oH_2}^{\text{rot}} = N \cdot \frac{3 \sum' (2j+1) E_j e^{-\frac{E_j}{kT}}}{Z_{oH_2}} \quad (j \text{ ungerade}), \quad (16b)$$

$$E_{gH_2}^{\text{rot}} = N \cdot \frac{\sum (2j+1) E_j e^{-\frac{E_j}{kT}} + 3 \sum' (2j+1) E_j e^{-\frac{E_j}{kT}}}{Z_{oH_2} + Z_{pH_2}}, \quad (16c)$$

$$E_{nH_2}^{\text{rot}} = \frac{1}{4} E_{pH_2}^{\text{rot}} + \frac{3}{4} E_{oH_2}^{\text{rot}} \quad (16d)$$

angegeben.

Für die spezifischen Wärmen der Rotation gelten folgende Ausdrücke

$$C_{pH_2}^{\text{rot}} = \frac{N}{kT^2} \cdot \left[ \frac{\sum (2j+1) E_j^2 e^{-\frac{E_j}{kT}}}{Z_{pH_2}} - \left( \frac{\sum (2j+1) E_j e^{-\frac{E_j}{kT}}}{Z_{pH_2}} \right)^2 \right], \quad (17a)$$

$$C_{oH_2}^{\text{rot}} = \frac{N}{kT^2} \cdot \left[ \frac{3 \sum' (2j+1) E_j^2 e^{-\frac{E_j}{kT}}}{Z_{oH_2}} - \left( \frac{3 \sum' (2j+1) E_j e^{-\frac{E_j}{kT}}}{Z_{oH_2}} \right)^2 \right]. \quad (17b)$$



Tabelle 2. Rotationsenergie des Wasserstoffes in cal/Mol.

T	$E_{pH_2}^{rot}$	$E_{oH_2}^{rot}$	$E_{gH_2}^{rot}$	$E_{nH_2}^{rot}$
0	0,00	337,17	0,00	252,88
15	0,00	337,17	0,04	252,88
20	0,00	337,17	0,63	252,88
25	0,00	337,17	3,39	252,88
30	0,00	337,17	10,28	252,88
40	0,05	337,17	38,63	252,89
50	0,20	337,18	78,38	252,94
75	5,77	337,22	165,61	254,36
100	30,56	338,59	219,78	262,17
125	80,09	341,83	258,41	276,39
150	146,61	351,40	292,94	300,20
175	219,06	368,54	328,44	331,17
200	290,22	393,59	366,76	367,75
225	357,04	425,69	408,19	408,53
250	419,27	463,46	452,30	452,41
275,1	473,34	532,16	494,84	494,91
298,1	529,12	546,92	542,46	542,47

Tabelle 3. Rotationswärmedes Wasserstoffes in cal pro Grad und Mol<sup>1</sup>.

T	$C_{pH_2}^{rot}$	$C_{oH_2}^{rot}$	$C_{gH_2}^{rot}$	$C_{nH_2}^{rot}$
0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
15	0,0000	0,0000	0,0028	0,0000
20	0,0000	0,0000	0,2649	0,0000
25	0,0000	0,0000	0,9196	0,0000
30	0,0001	0,0000	1,8795	0,0000
40	0,0049	0,0000	3,4465	0,0012
50	0,0399	0,0000	4,1042	0,0100
75	0,5177	0,0079	2,7263	0,1353
100	1,5041	0,0731	1,7498	0,4309
125	2,3981	0,3131	1,4138	0,8343
150	2,8451	0,5271	1,3801	1,1066
175	2,9046	0,8464	1,4708	1,3610
200	2,7674	1,1512	1,5965	1,5553
225	2,5777	1,3023	1,7148	1,6211
250	2,4056	1,6049	1,8101	1,8051
273,1	2,2819	1,7378	1,8756	1,8738
298,1	2,1862	1,8377	1,9254	1,9248

$$C_{gH_2}^{rot} = \frac{N}{kT^2} \left[ \frac{\sum (2j+1) E_j^3 e^{-\frac{E_j}{kT}} + 3 \sum' \dots}{Z_{pH_2} + Z_{oH_2}} - \left( \frac{\sum (2j+1) E_j e^{-\frac{E_j}{kT}} + 3 \sum' \dots}{Z_{pH_2} + Z_{oH_2}} \right)^2 \right] \quad (17c)$$

$$C_{nH_2}^{rot} = \frac{1}{4} C_{pH_2}^{rot} + \frac{3}{4} C_{oH_2}^{rot} \quad (17d)$$

Die Tabelle 3 enthält die Rotationswärmen bis zu Zimmertemperatur (s. auch Abb. 3). Der asymptotische Wert ist in allen vier Fällen  $R$ , für  $gH_2$  und  $nH_2$  ist dieser Wert bei Zimmertemperatur nahezu erreicht. Die in der Tabelle 3 angegebenen Werte  $C_{nH_2}^{rot}$  sind, wie wir in Kap. III, 3 sehen werden, in vollständiger Übereinstimmung mit der experimentell bestimmten Rotationswärme der verschiedenen Wasserstoffarten. Zwei wichtige Folgerungen sind daraus zu ziehen: erstens, daß die Annahme der Reihe (7) für die statistischen Gewichte der  $H_2$ -

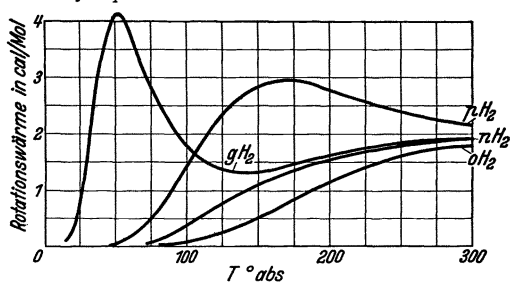


Abb. 3. Rotationswärme der verschiedenen  $H_2$ -Arten bei tiefer Temperatur.

<sup>1</sup> Die Rotationswärme wurde von DENNISON (16), BEUTLER (1) korrigiert durch DÄUMICHEN (15) und GIAUQUE (40) berechnet.

Rotationszustände richtig war, d. h. daß das für Proton das PAULI-Verbot gilt; zweitens, daß der von der Quantenmechanik vorausgesagte Termzerfall und das Übergangsverbot beim  $H_2$  tatsächlich besteht.

### III. Experimentelle Ergebnisse über die Eigenschaften von Para- und Orthowasserstoff.

#### 1. Darstellung von reinem Parawasserstoff.

Aus der Tabelle 1 ersieht man, daß mit sinkender Temperatur das Gleichgewicht nach der Seite von  $pH_2$  verschoben wird. Die Einstellung des Gleichgewichts, die normalerweise stark gehemmt ist,

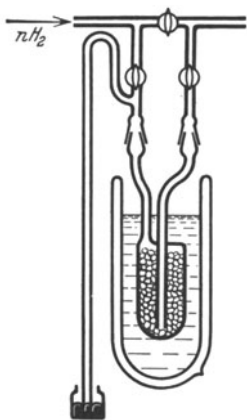


Abb. 4. Anordnung zur Darstellung von  $pH_2$ .

kann durch *heterogene Katalysatoren*, wie BONHOEFFER und HARTECK (4, 5) entdeckt haben, außerordentlich beschleunigt werden. Ein geeigneter Katalysator ist z. B. die Aktivkohle (Kap. IV, 2 a). Es hat sich nämlich gezeigt, daß an der Kohle bei tiefen Temperaturen einige Zeit adsorbiertes  $H_2$  in Gleichgewichtswasserstoff übergeführt wird. Zur Darstellung von reinem  $pH_2$  oder  $pH_2$ -reichen Gemischen dient folgende Anordnung: Ein Gefäß aus Quarz oder Jenaer Glas, das zweckmäßig die Form der Abb. 4 hat, wird mit technischer Aktivkohle (s. auch Kap. IV, 2 a, wo die Wirksamkeit der einzelnen Kohlesorten besprochen wird<sup>1</sup>) gefüllt und diese im Vakuum bei einigen Hundert Graden etwa 1 Stunde entgast. Nach abkühlen auf tiefe Temperaturen und Sättigen der Kohle

mit  $H_2$  liefert ein Gefäß mit etwa 100 ccm wirksamer Aktivkohle pro Minute bei Durchleiten etwa 200 ccm  $pH_2$ -reiches Gas von Atmosphärendruck<sup>2</sup>. Wird die Aktivkohle auf die Temperatur des flüssigen Wasserstoffes abgekühlt, so erhält man praktisch reines  $pH_2$ . Sonst kommen als Temperaturbäder flüssige Luft, flüssiges  $N_2$  und  $O_2$  in Betracht.

Eine vollständige Gleichgewichtseinstellung vorausgesetzt, ergibt sich der Prozentgehalt an  $pH_2$  aus der Badtemperatur gemäß Tabelle 1.

Das  $pH_2$  ist in reinen Glasgefäßen bei gewöhnlicher Temperatur in Abwesenheit von  $O_2$  praktisch, ganz *beständiges Gas*. Es läßt sich durch Gummischläuche und gefettete Hähne leiten und in Berührung mit Quecksilber (nicht aber mit Wasser, s. Kap. IV, 1 c) aufbewahren.

<sup>1</sup> Nach H. S. TAYLOR u. A. SHERMAN (72, 73) kann man auch ein Nickelsilberpräparat, hergestellt durch Reduktion von  $NiO +$  Kieselerde im Wasserstoff (mit 15 % Ni-Metallgehalt) statt Aktivkohle mit gutem Erfolg verwenden.

<sup>2</sup> Natürlich erhält man auch  $pH_2$ -reiches Gas dann, wenn man den etwa unter Atmosphärendruck adsorbierten Wasserstoff nach einiger Zeit durch Verbinden des Gefäßes mit einem evakuierten Kolben desorbiert.

## 2. Konzentrationsmessung in $pH_2$ — $oH_2$ -Gemischen.

Die Bestimmung der Parawasserstoffkonzentration beruht auf dem Unterschied der spezifischen Wärmen der beiden Modifikationen. Die direkte Messung der spezifischen Wärme ist jedoch zu umständlich, und es wird deshalb allgemein die Messung der Wärmeleitfähigkeit, die ja mit der spezifischen Wärme zusammenhängt, vorgezogen. Der Vorteil dieser zuerst von BONHOEFFER und HARTECK (4, 5) verwendeten Methode ist nicht nur ihre außerordentliche Einfachheit, sondern auch der Umstand, daß zu der Konzentrationsmessung nur geringe Gasmengen erforderlich sind.

Die Wärmeleitfähigkeit ( $\lambda$ ) der beiden Modifikationen ergibt sich aus der allgemeinen Gleichung<sup>1</sup>

$$\lambda = \left( \frac{2,25 R}{C_v} + 1 \right) \eta C_v, \quad (18)$$

wo  $\eta$  die innere Reibung und  $C_v$  die spezifische Wärme bedeutet. Der Faktor in der Klammer trägt dem Umstand Rechnung, daß große Beträge an Translationsenergie gerade durch schnelle Teilchen übertragen werden, so daß diese prozentual mehr zur Wärmeleitung beitragen, als diejenigen Moleküle, die große Energiebeträge in Form von Rotationsenergie mitführen. Da  $\eta$  für beide  $H_2$ -Modifikationen gleich ist (Kap. III, 8), erhält man für

$$\frac{\lambda_{pH_2}}{\lambda_{nH_2}} = \frac{C_{pH_2} + 4,48}{C_{nH_2} + 4,48} = \alpha(T), \quad (19)$$

$$\lambda_{xH_2} = \lambda_{nH_2} \left( \frac{4}{3} (1 - x) + \frac{4x - 1}{3} \alpha \right), \quad (20)$$

wo  $x$  den Bruchteil an  $pH_2$  bedeutet. Die Wärmeleitfähigkeiten der beiden Modifikationen unterscheiden sich also im Temperaturgebiet von 80—250° abs. erheblich voneinander.

Zur Messung der Wärmeleitfähigkeit wird die SCHLEIERMACHERsche Methode verwendet. Die Konzentrationsmessung der  $H_2$ -Modifikationen wird am besten in der Anordnung Abb. 5 ausgeführt: Das Wärmeleitfähigkeitsgefäß befindet sich in einem Bad von flüssiger Luft und wird bei jeder Einzelmessung genau auf einen zwischen 40 und 60 mm gewählten Druck mit dem zu untersuchenden  $H_2$  gefüllt<sup>2</sup>. Im Gefäß ist axial ein Platindraht von etwa 5—10  $\mu$  Dicke gespannt, dessen Länge so bemessen ist, daß der Widerstand des Drahtes bei 20° C etwa 3—400 Ohm beträgt. Der Draht wird nach Eintauchen des Gefäßes in flüssiger Luft und Füllen des Gefäßes mit dem zu untersuchenden  $H_2$  durch einen zweckmäßig gewählten Strom auf etwa —160° C geheizt<sup>3</sup>. Der dabei sich einstellende genaue

<sup>1</sup> Vgl. z. B. HERZFELD: Kinetische Theorie der Gase S. 92.

<sup>2</sup> Dieser Druckbereich erwies sich für die Messung am günstigsten.

<sup>3</sup> Bei dieser Temperatur ist der Unterschied in den Wärmeleitfähigkeiten von  $pH_2$  und  $nH_2$  am größten (s. die Rotationswärmen in Abb. 3).

Wert der *Überhitzungstemperatur* ist bei sonst konstanten Bedingungen um so *niedriger*, je *höher* der *Prozentgehalt an pH<sub>2</sub>* des zu messenden

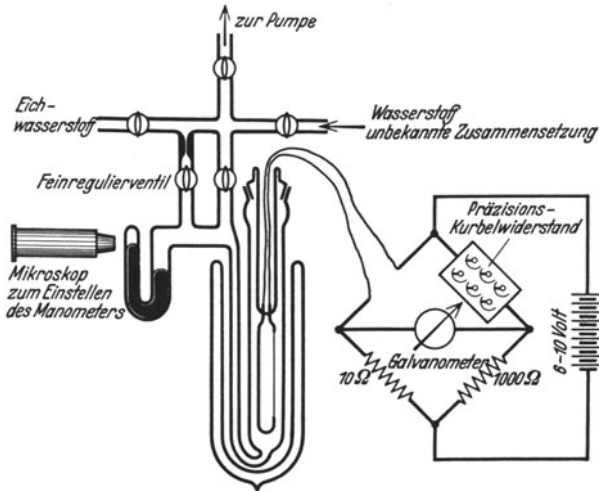


Abb. 5. Apparat zur Messung der p<sub>H<sub>2</sub></sub>-Konzentration.

Gases beträgt, da die Wärmeleitfähigkeit von p<sub>H<sub>2</sub></sub> größer ist als die von o<sub>H<sub>2</sub></sub>. Die Überhitzungstemperatur des Drahtes wird durch die Messung seines Widerstandes in einer WHEATSTONSchen Brücken-

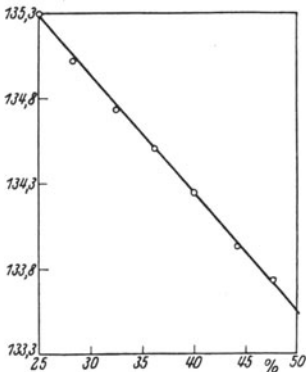


Abb. 6. Experimentelle Prüfung der Abhängigkeit des Drahtwiderstandes von der p<sub>H<sub>2</sub></sub>-Konzentration.

anordnung gemessen. Die Konzentrationsberechnung wird aus den Widerstandswerten dadurch erleichtert, daß aus der Differenz des Drahtwiderstandes in n<sub>H<sub>2</sub></sub> und p<sub>H<sub>2</sub></sub> linear die Zwischenkonzentrationen berechenbar sind. Die Widerstandswerte in n<sub>H<sub>2</sub></sub> und p<sub>H<sub>2</sub></sub> werden von der eigentlichen Konzentrationsmessung durch Eichversuche ermittelt. Die lineare Beziehung zwischen Widerstand und p<sub>H<sub>2</sub></sub>-Gehalt ist experimentell gefunden und stimmt auf etwa 1<sup>0</sup>/<sub>100</sub>, falls die Differenz der Drahtwiderstände in p<sub>H<sub>2</sub></sub> und n<sub>H<sub>2</sub></sub> maximal nicht mehr als etwa 5% des Gesamtwiderstandes beträgt (s. Abb. 6).

Theoretisch läßt sich diese Beziehung nicht ohne weiteres ableiten. Die Widerstandswerte des Drahtes ergeben sich aus der Gleichung

$$\frac{i^2 R_{xH_2}}{i^2 R_{pH_2}} = \frac{T_{xH_2}}{T_{pH_2}} = \frac{\int_{T_0}^{T_{xH_2}} \lambda_{xH_2} dT}{\int_{T_0}^{T_{pH_2}} \lambda_{pH_2} dT}, \quad (21)$$

wo für  $\lambda_{\text{H}_2}$  die Wärmeleitfähigkeit nach Formel (20) einzusetzen ist. Der Widerstand des Pt-Drahtes  $R$  ist dabei der absoluten Temperatur proportional angesetzt, der sehr kleine Unterschied in den Strömen bei  $T_{\text{xH}_2}$  und  $T_{\text{pH}_2}$  vernachlässigt. Tabelle 4 zeigt die Widerstandswerte eines 6,5 cm langen,  $6 \mu$  dicken Drahtes bei verschiedenen  $\text{H}_2$ -Füllungen und die daraus berechneten  $\text{pH}_2$ -Konzentrationen an. Der Fülldruck betrug 58 mm, die Heizspannung 6 Volt; der Widerstandswert des Drahtes entspricht einer Temperatur von etwa  $180^\circ$  abs.

Für Konzentrationsmessungen bei 0,5 mm Totaldruck wurde von GEIB und HARTECK (35) die oben beschriebene Wärmeleitfähigkeitsmethode dahin modifiziert, daß der eine Brückenwiderstand (in Abb. 5) durch eine zweite Wärmeleitfähigkeitszelle ersetzt wurde, die auf  $0^\circ$  C gehalten wird, wodurch kleine Druckschwankungen kompensiert werden [s. näheres (35)].

Zur Konzentrationsmessung bei sehr niedrigen Drucken oder in Fällen, wo nur sehr geringe Gas-mengen zur Verfügung stehen, wurde von A. FARKAS (30) eine weitere, ebenfalls auf der Messung Wärmeleitfähigkeit beruhende Methode ausgearbeitet.

Da die Wärmeabgabe bei niedrigerem Druck dem Druck proportional ist, kommt es auf eine sehr genaue und reproduzierbare Druckeinstellung bei den Einzelmessungen an, die durch folgenden Kunstgriff erreicht wird. Das in flüssige Luft getauchte Meßgefäß wird mit Wasserstoff auf etwa 0,05 mm gefüllt, so daß bei einer Stromstärke  $i_1$  (einige mA) der Meßdraht einen der Temperatur  $T_1$  entsprechenden Widerstand  $R_1$  annimmt<sup>1</sup>. Für die verschiedenen Wasser-

Tabelle 4. Berechnung der  $\text{pH}_2$ -Konzentration.  $\text{H}_2$ -Druck 58 mm.

Draht-widerstand	Überschuß-konzentrationen an $\text{pH}_2$ in %, bezogen auf den Ausgangswasserstoff
121,40	100 ( $\text{pH}_2$ )
122,18	84
123,94	69,2
126,12	29,8
127,40	11,0
128,12	0,0 ( $\text{nH}_2$ )

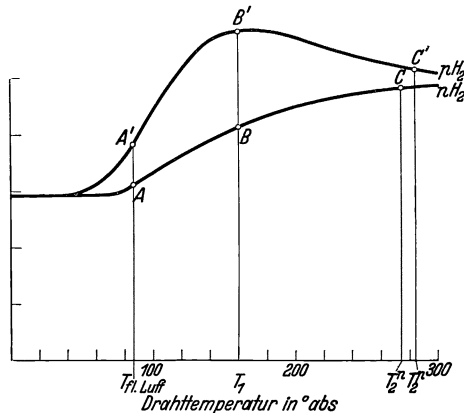


Abb. 7. Diagramm der Fülldrucke und Überhitzungstemperaturen bei der Messung der  $\text{pH}_2$ -Konzentration nach A. FARKAS.

<sup>1</sup> Praktisch verfährt man am besten so, daß man zunächst mehr Gas als nötig in das Meßgefäß einfüllt und dann dieses langsam so lange abpumpt, bis der Draht die gewünschte Temperatur erreicht. — Den, der Temperatur  $T_1$  entsprechenden Widerstandswert  $R_1$  stellt man zweckmäßigerweise in der Brückenordnung schon vorher ein, und durch Beobachten des Durchgangs des Galvanometerzeigers durch den Nullpunkt im Moment, wo der Draht den Widerstand  $R_1$  erlangt hat, kann man den erforderlichen  $\text{H}_2$ -Druck sehr genau reproduzierbar einstellen.

stoffgemische sind dabei die Fülldrucke  $p$  verschieden, sie verhalten sich z. B. für  $n\text{H}_2$  und  $p\text{H}_2$  wie die Flächenstücke  $T_{\text{fl}} T_1 B A$  und  $T_{\text{fl}} T_1 B' A'$  der Abb. 7, die die in Frage kommenden Verhältnisse veranschaulicht. Es gilt:

$$\frac{p_{p\text{H}_2}}{p_{n\text{H}_2}} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} C_v^{n\text{H}_2} dT}{\int_{T_1}^{T_2} C_v^{p\text{H}_2} dT} = \frac{T_{\text{fl}} T_1 B A}{T_{\text{fl}} T_1 B' A'}. \quad (22)$$

Wird nun die Stromstärke auf  $i_2$  erhöht, dann erlangt der Draht eine Temperatur  $T_2$ , die um so höher liegt, je  $p\text{H}_2$ -reicher das Füllgas ist. Im Falle von  $p\text{H}_2$  und  $n\text{H}_2$  gilt näherungsweise

$$\frac{T_{\text{fl}} T_1 B A}{T_{\text{fl}} T_1 B' A'} = \frac{T_{\text{fl}} T_2 C A}{T_{\text{fl}} T_2' C' A'}.$$

Die größten Unterschiede werden erreicht, wenn man  $T_1 \sim -160^\circ\text{C}$  und  $T_2 \sim 0^\circ\text{C}$  wählt. Empirisch ergibt sich auch in diesem Falle eine lineare Abhängigkeit des, bei der Stromstärke  $i_2$ , sich einstellenden Temperatur von der  $p\text{H}_2$ -Konzentration des Füllgases.

Als Meßgefäß dient die in Abb. 8 dargestellte Wärmeleitfähigkeitszelle, die möglichst tief in flüssige Luft getaucht wird. Als Meßdraht wird ein Pt-Draht von ungefähr 5 cm Länge und 0,01 mm Durchmesser verwendet<sup>1</sup>.

Abb. 8. Wärmeleitfähigkeitsgefäß für niedere  $\text{H}_2$ -Drucke.

Auch bei dieser Methode ist es zweckmäßig, vor der eigentlichen Konzentrationsmessung Eichmessungen mit  $p\text{H}_2$  und  $n\text{H}_2$  auszuführen und die Bestimmungen auf diese zu beziehen. Es ist ferner darauf zu achten, daß die Oberfläche des Meßdrahtes möglichst konstante Eigenschaften behält, was durch Vermeidung von Verunreinigungen und unnötiges Erhitzen im Vakuum erreicht werden kann.

### 3. Spezifische Wärme.

In Kap. II, 2 wurden die theoretischen Formeln für die Temperaturabhängigkeit der Rotationswärme für die verschiedenen Wasserstoffarten angegeben. Die älteren Messungen von EUCKEN (18), ferner von SCHEEL und HEUSER<sup>2</sup>, BRINKWORTH<sup>3</sup>, GIACOMINI<sup>4</sup> und PARTINGTON und HOWE<sup>5</sup>, die an  $n\text{H}_2$  ausgeführt worden sind, stimmen

<sup>1</sup> Mit gutem Erfolg kann man auch einen mit Quarz überzogenen Pt-Draht verwenden, „Taylor process wire“ der Baker & Co. Newark N. J. USA.

<sup>2</sup> Ann. Physik. **40**, 473 (1913).

<sup>3</sup> Proc. Roy. Soc., Lond. **107**, 510 (1925).

<sup>4</sup> Philos. Mag. **50**, 146 (1925).

<sup>5</sup> Proc. Roy. Soc., Lond. **109**, 286 (1925).

innerhalb der Meßgenauigkeit mit dem Abfall der Rotationswärme von  $1/4 p\text{H}_2 + 3/4 o\text{H}_2$  überein und sind in der Abb. 9, Kurve I, angegeben. Da dieses Gemisch nach der DENNISONschen Theorie *nicht im thermischen Gleichgewicht* ist, haben EUCKEN und HILLER (19, 20) den Abfall der Rotationswärme von  $\text{H}_2$  erneut untersucht, wobei sie insbesondere eine zeitliche Änderung der spezifischen Wärme festzustellen versuchten. Der Wasserstoff wurde in einem Stahlgefäß von kleiner Wärmekapazität unter 150facher normaler Dichte eingefüllt und dann längere Zeit bei der Temperatur der flüssigen Luft

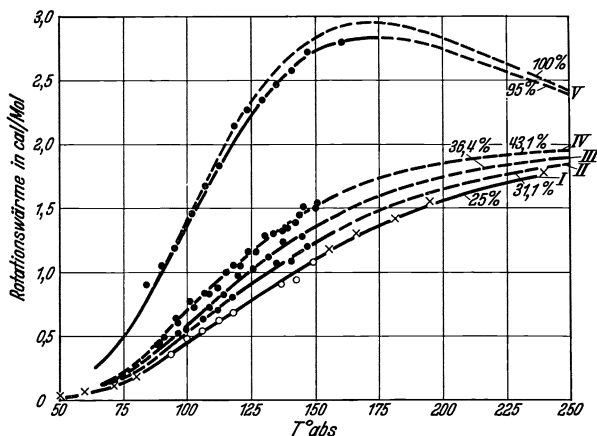


Abb. 9. Experimentell bestimmter Abfall der Rotationswärme des Wasserstoffes nach EUCKEN, CLUSIUS und HILLER.

aufbewahrt. Unmittelbar nach dem Einfüllen zeigt die Rotationswärme den durch die älteren Messungen festgelegten Temperaturverlauf Kurve I, nach 1—2 Wochen gelten die Kurven II, III und IV, die mit einer Mischungsformel  $x C_{p\text{H}_2} + (1-x) C_{o\text{H}_2}$  mit  $p\text{H}_2 = 31,1\%$ ,  $p\text{H}_2 = 36,4\%$  und  $p\text{H}_2 = 43,1\%$  berechnet worden sind. Die Kurve IV wurde durch Aufbewahren einer Wasserstoffprobe bei 150 Atm.  $70^\circ$  abs. in Berührung mit Platinasbest gewonnen. Sie zeigen also alle eine allmähliche Umwandlung des  $n\text{H}_2$  in Gleichgewichtswasserstoff.

Eine besonders schöne Bestätigung der DENNISONschen Theorie wurde durch die Messungen an einer mit Aktivkohle bei  $20^\circ$  C abs. hergestellten, fast reinen  $p\text{H}_2$ -Probe durch CLUSIUS und HILLER (12) geführt (Abb. 9, Kurve V). Das Bemerkenswerte ist: Das Maximum von  $2,7$  cal/Grad bei etwa  $160^\circ$  abs. überschreitet die spezifische Wärme des klassischen Rotrators um etwa  $0,7$  cal.

Der Temperaturverlauf der spezifischen Wärme von flüssigem  $p\text{H}_2$  wurde von CLUSIUS und HILLER (12) mit den entsprechenden Werten des  $n\text{H}_2$  verglichen [Messungen von SIMON und LANGE (67)], ohne daß sich dabei ein außerhalb der Fehlergrenze liegender Unterschied

gezeigt hätte (siehe Abb. 10). Beim festen  $pH_2$  stimmt der Temperaturverlauf der spezifischen Wärme im Bereich von  $13,95^{\circ}$  abs. (Schmelzpunkt) bis etwa  $10^{\circ}$  abs.

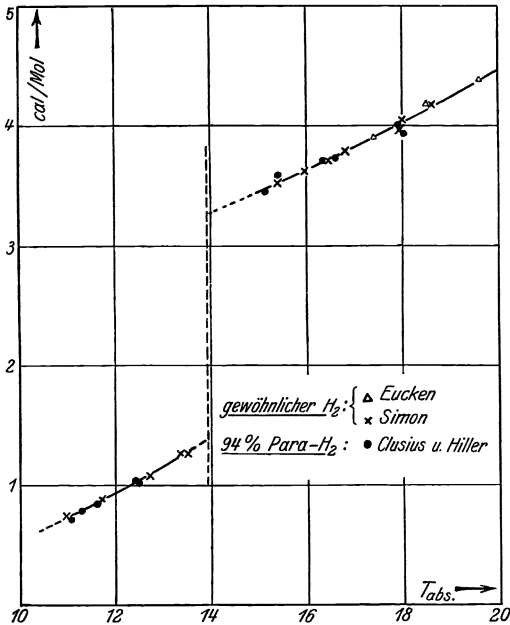


Abb. 10. Spezifische Wärme des flüssigen und festen  $pH_2$  und  $nH_2$ .

und  $oH_2$  unterhalb von  $10^{\circ}$  abs. eine Anomalie in ihrer spezifischen Wärme aufweisen. Der Verlauf der spezifischen Wärme ist in Abb. 11

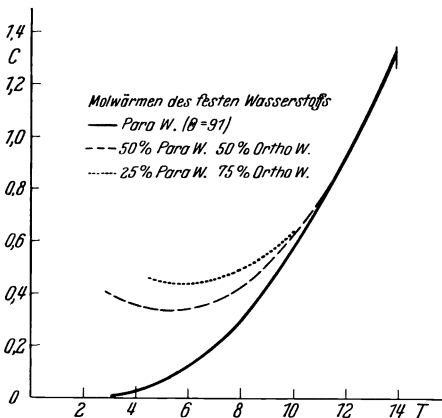


Abb. 11. Spezifische Wärme von festem  $nH_2$  und  $pH_2$  bei tiefen Temperaturen.

mit den Messungen von SIMON und LANGE (67) am Mischkristall  $1/4 pH_2 + 3/4 oH_2$  überein. Die charakteristische Temperatur beträgt für  $pH_2$  rund  $91^{\circ}$ .

Bis zu wesentlich tieferen Temperaturen ( $2^{\circ}$  abs.) wurde der Verlauf der spezifischen Wärme des festen Wasserstoffes mit verschiedenem  $pH_2$ -Gehalt von SIMON, MENDELSSOHN und RUHEMANN (68, 69) untersucht. Während die spezifische Wärme des festen  $pH_2$  dem DEBYESCHEN  $T^3$ -Gesetz folgt und bei  $2^{\circ}$  abs. bereits unmeßbar klein wird, zeigte sich, daß die Mischkristalle aus  $pH_2$

dargestellt. Diese Anomalie der spezifischen Wärme beruht darauf, daß die dreifache Entartung des niedrigsten Orthorotationszustandes im Kondensat aufgehoben wird und mit sinkender Temperatur die Moleküle im Kristall in den niedrigsten der drei Zustände übergehen. Daß es sich dabei um die Aufspaltung des dreifachen Orthorotationszustandes handelt, wurde dadurch erwiesen, daß die zusätzliche spezifische Wärme proportional des  $oH_2$ -Gehaltes ansteigt

und nicht bei  $1/2 pH_2 + 1/2 oH_2$  ihr Maximum aufweist, wie dies etwa bei der Bildung einer geordneten Mischphase zu erwarten wäre.



Unter der Voraussetzung, daß der dreifache Rotationszustand so aufspaltet, daß gleiche Aufspaltungsdifferenzen entstehen, ergibt sich die Größe der Aufspaltung zu etwa 7,5 cal (briefliche Mitteilung von SIMON). Diese Zahl ist noch etwas ungenau, sie soll durch Ausdehnung der Messungen zu noch tieferen Temperaturen genauer bestimmt werden.

Die zusätzliche spezifische Wärme eines Mischkristalls mit  $x$  Bruchteilen  $\text{oH}_2$  ergibt sich aus der Gleichung

$$\Delta C_x = -x R \cdot \frac{d}{dT} \cdot \frac{d \ln Z}{d \frac{1}{T}} = \frac{x N \varepsilon^2 e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}{k T^2} + 4 e^{-\frac{2\varepsilon}{kT}} \frac{e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}{Z^2} + e^{-\frac{3\varepsilon}{kT}} \quad (23)$$

wo  $Z = 1 + e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} + e^{-\frac{2\varepsilon}{kT}}$ , die Zustandssumme der 3 Orthozustände bedeutet. Sie gibt mit der obigen Zahl von  $\varepsilon = 7,5$  cal gut den Verlauf der Anomalie im Temperaturbereich 2—7° wieder.

Die bei der Verteilung der Moleküle auf die 3 Orthozustände im Kristall auftretende Zusatzentropie ergibt sich aus

$$\Delta s_x = \int_0^T \Delta C_x d \ln T = -x 4,575 \left[ \log Z + \frac{1}{kT} \frac{\varepsilon e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} + 2 \varepsilon e^{-\frac{2\varepsilon}{kT}}}{Z} \right] \quad (24)$$

Diese beträgt oberhalb von 10° abs. praktisch  $-x \cdot 4,575 \log 3$ .

#### 4. Umwandlungswärme.

Da die Terme von  $\text{pH}_2$  und  $\text{oH}_2$  optisch nicht kombinieren, so hat es ein besonderes Interesse, den Energieunterschied zwischen dem tiefsten  $\text{oH}_2$ -Term und dem nullquantigen Parazustand kalorimetrisch zu bestimmen. Theoretisch ist diese Energiedifferenz 337,17 cal. Durch Überführung eines gasförmigen  $1/4 \text{ pH}_2 + 3/4 \text{ oH}_2$ -Gemisches durch Adsorption an Aktivkohle und Wiederverdampfen fanden ELBE und SIMON (17) kalorimetrisch als Umwandlungswärme bei 77,5° abs.  $74 \pm 7$  cal, bei 20,39° abs.  $241 \pm 10$  cal, die gut mit den theoretischen Energiedifferenzen von 83 bzw. 252 cal (s. Tabelle 2) übereinstimmen.

#### 5. Entropie, freie Energie, chemische Konstante<sup>1</sup> und Dampfdruck.

Der allgemeine Ausdruck für die Entropie und freie Energie des  $\text{gH}_2$  ist

$$S = 2,3 R \left[ \frac{5}{2} \log T - \log P + \log \left( \frac{2 \pi M}{N} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{e k^{\frac{5}{2}}}{h^3} + \log Z + T \frac{d \log Z}{dT} \right], \quad (25)$$

$$F = \varepsilon_0 - 2,3 R T \left[ \frac{5}{2} \log T - \log P + \log \left( \frac{2 \pi M}{N} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{k^{\frac{5}{2}}}{h^3} + \log Z \right]. \quad (26)$$

<sup>1</sup> GIBSON u. HEITLER (41), A. EUCKEN (21, 22), LUDLOFF (55), F. SIMON (70), GIAUQUE u. JOHNSTON (37, 38), GIAUQUE (39, 40).

Aus der letzteren Gleichung ergibt sich die chemische Konstante<sup>1</sup> ( $P = 1$  atm.) von  $\text{gH}_2$ , bei *tieften Temperaturen* (in der Nähe von  $20^0$  abs.), wo  $Z_{\text{gH}_2} \sim 1$

$$i_{i, \text{gH}_2} = \log \left( \frac{2 \pi M}{N} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{k^{\frac{5}{2}}}{h^3} = -1,5885 + \log 2,0152 = -1,132, \quad (27 \text{ a})$$

$$i_{i, \text{gH}_2} = i_{i, \text{pH}_2} \quad (27 \text{ b})$$

und da  $Z_{\text{oH}_2} \sim 9$  ist:

$$i_{i, \text{oH}_2} = i_{i, \text{gH}_2} + \log 9 = -0,178. \quad (27 \text{ c})$$

Bei *hohen Temperaturen*, wo

$$Z_{\text{gH}_2} = Z_{\text{pH}_2} + Z_{\text{oH}_2} = \sum (2j+1) e^{-j(j+1)\sigma} + 3 \sum (2j+1) e^{-j(j+1)\sigma} = \frac{2}{\sigma}^2 \log \frac{2}{\sigma} = \text{„}i_{\text{rot}}\text{“} + \log T$$

ist, erhält man für

$$i_{h, \text{gH}_2} = -1,132 + \log \frac{16 \pi^2 k J}{h^2} = -2,76. \quad (28 \text{ a})$$

Weiterhin sind die chemischen Konstanten von  $\text{pH}_2$  und  $\text{oH}_2$

$$i_{h, \text{pH}_2} = -1,132 + \log \frac{4 \pi^2 k J}{h^2} = -3,36, \quad (28 \text{ b})$$

$$i_{h, \text{oH}_2} = -1,132 + \log \frac{12 \pi^2 k J}{h^2} = -2,885. \quad (28 \text{ c})$$

Im Zwischengebiet ( $30^0$  abs. —  $300^0$ ) trägt der Summand  $\log Z_{\text{gH}_2}$ , da

$$\log Z_{\text{gH}_2} = \frac{1}{R} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \cdot \int_0^T C_v^{\text{rot}} dT \quad (29^3)$$

ist, richtig dem Umstand Rechnung, daß die spezifische Wärme der Rotation des  $\text{gH}_2$  in diesem Gebiet nicht  $R$  ist.

Bei tiefen Temperaturen verhält sich also  $\text{gH}_2$  und  $\text{pH}_2$  wie ein einatomiges Gas (Molgewicht = 2,015), bei hohen Temperaturen ist die hier angegebene chemische Konstante des  $\text{gH}_2$  um  $\log 4$  *größer als die normalerweise bei chemischen Gleichgewichten* auf Grund der STERN-SACKUR-TETRODESchen Formel berechnet wird ( $-3,36$ ). Dies ist dadurch bedingt, daß bei den hier angegebenen chemischen Konstanten die *Kernmultiplizität berücksichtigt* worden ist. Entsprechend würde die chemische Konstante des H-Atoms statt des

<sup>1</sup> Als „chemische Konstante“ wird der (in einem gewissen Bereich)  $T$  proportionale Teil der freien Energie bezeichnet.

<sup>2</sup> Bei hoher Temperatur ist

$$\sum_{j \text{ gerade}} (2j+1) e^{-j(j+1)\sigma} = \sum_{j \text{ ungerade}} (2j+1) e^{-j(j+1)\sigma} \sim \frac{1}{2} \int_0^{\infty} (2j+1) e^{-j(j+1)\sigma} dj = \frac{1}{2\sigma}.$$

<sup>3</sup> Durch Einsetzen von  $C_v^{\text{rot}} = -R \frac{d}{dT} \cdot \frac{d \ln Z}{d \frac{1}{T}}$  verifiziert man leicht obige Formel.

normal benutzten Wertes von  $-1,282$  bei Berücksichtigung des Kernspins

$$i_{\text{H}} = -1,5885 + \frac{3}{2} \log 1,0076 + \log 4 = -0,981$$

betragen, da das statistische Gewicht des H-Atoms im Grundzustand ( $^2S$ )  $2 \cdot 2$  beträgt. Die Beiträge der Kernmultiplizität heben sich bei hohen Temperaturen bei den Gleichgewichtsberechnungen weg [so z. B. ist beim Dissoziationsgleichgewicht  $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}$  dieser Beitrag an beiden Seiten  $\log 4$ , GIBSON und HEITLER (41)]. *Bei nicht voll erregter Rotation oder bei anderen Mischungen als  $1/4 \text{pH}_2 + 3/4 \text{oH}_2$  gilt dies nicht, und in solchen Fällen müssen die Kernmultiplizitäten berücksichtigt werden.*

Die chemischen Konstanten beliebiger  $\text{pH}_2$ - und  $\text{oH}_2$ -Mischungen lassen sich bei tiefen Temperaturen nach der Gleichung

$$i_{i, x} = i_{i, \text{pH}_2} - [x \log x + (1-x) \log (1-x)] + (1-x) \log 9, \quad (30)$$

bei hohen Temperaturen aus

$$i_{h, x} = i_{h, \text{pH}_2} - [x \log x + (1-x) \log (1-x)] + (1-x) \log 3 \quad (31)$$

berechnen. Der Klammerausdruck ist der Beitrag der Mischungsentropie, der hierbei als verschieden betrachteter Gase  $(1-x) \log 9$  und  $(1-x) \log 3$  berücksichtigt das höhere statistische Gewicht des  $\text{oH}_2$ .

Für die Mischung  $1/4 \text{pH}_2 + 3/4 \text{oH}_2$  erhält man aus (30) bei *niedrigen Temperaturen einen Beitrag  $\log 4 + 3/4 \log 3$  zur normalen chemischen Konstante.*

Die Verschiedenheit der chemischen Konstante von  $\text{pH}_2$  und  $\text{gH}_2$  verursacht im Dissoziationsgleichgewicht eine verschiedene „Gleichgewichtskonzentration“ an H-Atomen. (Allerdings gibt es kein strenges Gleichgewicht, da die auftretenden H-Atome teils durch Rekombination, teils durch die Reaktion  $\text{H} + \text{pH}_2 \rightleftharpoons \text{oH}_2 + \text{H}$ , siehe Kap. IV 1b bald das  $\text{pH}_2$  zerstören.)

Die Entropien für  $\text{gH}_2$  und  $\text{pH}_2$  ergeben sich aus der obigen Formel für  $T = 298,1 \text{ P} = 1 \text{ atm.}$  zu  $33,98 \text{ cal/Grad}$  und zu  $31,23 \text{ cal/Grad}$ . Die freie Energie bei  $T = 298,1^\circ \text{ abs.}$  ist um

$$F_{\text{pH}_2} - F_{\text{gH}_2} = 529,12 - 542,46 + 4,575 \cdot 298,1 \cdot \log 4 = 807,66 \text{ cal/Mol} \quad (32)$$

beim  $\text{pH}_2$  größer als beim  $\text{gH}_2$ .

Die Entropie einer Mischung aus  $x \text{pH}_2$  und  $(1-x) \text{oH}_2$  ist bei hoher Temperatur um den Betrag

$$-2,3 R (x \log x + (1-x) \log (1-x) + (1-x) \log 3) \quad (33)$$

größer als die des reinen  $\text{pH}_2$ .

In der theoretischen Dampfdruckformel des  $\text{gH}_2$

$$\log P = -\frac{\lambda_0}{4,575 T} + 2,5 \log T - \frac{1}{4,575} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int D \left( \frac{91}{T} \right) dT + j \quad (34)$$

muß für die Dampfkonstante  $j$  die chemische Konstante  $g_{H_2}$  eingesetzt werden, die bei tiefen Temperaturen  $-1,132$  beträgt.

Aus älteren Dampfdruckmessungen an  $1/4 p_{H_2} + 3/4 o_{H_2}$  ergab sich für die Dampfdruckkonstante dieser Mischung ebenfalls ein Wert von  $j = -1,13$ , falls man die spezifische Wärme dieses Mischkristalls mit derselben DEBYE-Funktion ( $\theta = 91$ ) zum absoluten Nullpunkt extrapolierte. Der „richtige“ Wert der Dampfdruckkonstante für diesen Mischkristall sollte  $-1,132 - 1/4 \log 1/4 - 3/4 \log 3/4 + 3/4 \log 9 = -1,132 + \log 4 + 3/4 \log 3$  betragen, aber die Zusatzsummen zu  $-1,132$  werden gerade durch die entsprechenden Beiträge des Kondensats

im Summand  $-\frac{1}{4,575} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C dT$  weggehoben. Der Mischungsbeitrag

im Kondensat hat nämlich bei völliger Unordnung den gleichen Wert wie im Gasraum  $-1/4 \log 1/4 - 3/4 \log 3/4$ ,  $4,575 (+3/4 \log 3)$  ist der Beitrag im Integral, der die durch die Aufspaltung des o-Rotationszustandes bedingte Anomalie der spezifischen Wärme liefert (siehe S. 181). Der noch übrig bleibende Anteil von  $3/4 \log 3$  wird durch eine bei extrem niedriger Temperatur auftretende Aufspaltung der Kernspinentartung des  $o_{H_2}$  im Kristall<sup>1</sup> weggehoben, die genau wie die Aufspaltung der Rotationsentartung eine zusätzliche spezifische Wärme hervorruft.

Die Entropie des  $nH_2$ , die sich aus den experimentellen Werten berechnen läßt, weist den gleichen Unterschied von

$$+ 4,575 \left( \log 4 + \frac{3}{4} \log 3 \right) = 4,39 \frac{\text{cal}}{\text{Mol}^\circ}$$

gegenüber dem oben angegebenen theoretischen Wert von  $33,98 \text{ cal/Grad}$  auf, wenn man die spezifische Wärme des  $nH_2$ -Kondensates mit

Tabelle 5. Berechnung der Entropie von  $nH_2$ .

$4,575 \int_0^{14} \frac{dT}{T^2} \int_0^{14} D \left( \frac{91}{T} \right) dT$ . . . . .	0,52
Entropieänderung beim Schmelzpunkt: $\frac{28}{13,95}$	2,01
Entropieänderung beim Verdampfen: $\frac{217,8}{13,95}$	15,61
VAN DER WAALS Korrektion oder . . . . .	} 0,03
BERTHELOT Korrektion . . . . .	
Kompressionsarbeit $-4,575 \log \frac{5,38}{76,0}$ . . .	-5,26
$\int_{14}^{298,1} C_p d \ln T$ . . . . .	16,73
Statt des zu erwartenden Wertes . . .	$29,64 - 29,74$ $33,98 - 4,39 = 29,59$ .

<sup>1</sup> Wegen dieser Aufspaltung der Kernmultiplizität ist die Entropie des  $o_{H_2}$  beim absoluten Nullpunkt Null, wie es auf Grund des NERNSTschen Wärmesatzes erwartet wird.

einer normalen DEBYE-Funktion zum absoluten Nullpunkt extrapoliert und die Mischungsentropie von  $p\text{H}_2 + o\text{H}_2$  nicht berücksichtigt. Die Berechnung der Entropie des  $n\text{H}_2$  aus experimentellen Daten nach GIAUQUE (40)] zeigt die Tabelle 5.

Die Dampfdrucke, Siedepunkt und Tripelpunkt von  $p\text{H}_2$  wurden von BONHOEFFER und HARTEK (5), neuerdings von HENNING, HEUSER, C. OTTO und JUSTI (58), ferner von KEESOM, A. BYL und VAN DER HORST (52) gemessen und mit den entsprechenden Werten des  $n\text{H}_2$  verglichen. Die Tabelle 6 enthält die Ergebnisse.

Tabelle 6. Siedepunkt und Tripelpunkt von  $p\text{H}_2$  und  $n\text{H}_2$ .

°C	Dampfdruck		Bemerkungen
	$n\text{H}_2$	$p\text{H}_2$	
252,754	760,0	787,10	Siedepunkt von $n\text{H}_2$
252,871	—	760,00	„ „ $p\text{H}_2$
259,15	51,4	56,8	Tripelpunkt von $n\text{H}_2$
259,03	—	53,0	„ „ $p\text{H}_2$

Da  $p\text{H}_2$  einen größeren Dampfdruck hat als  $n\text{H}_2$ , so folgt daraus, daß die Verdampfungswärme von  $p\text{H}_2$  um etwa 0,65% kleiner ist als vom  $n\text{H}_2$  (die Summe der sonstigen Glieder in der Dampfdruckformel ist für  $n\text{H}_2$  und  $p\text{H}_2$  bis auf Größen zweiten Grades gleich). Dies ist etwas überraschend, da gerade bei den rotierenden  $o\text{H}_2$ -Molekülen eine stärkere Anziehung im Gaszustand und infolgedessen eine kleinere Verdampfungswärme zu erwarten gewesen wäre.

Die Erniedrigung, die der Dampfdruck  $p\text{H}_2$ -reicher Gemische gegenüber  $n\text{H}_2$  am Tripelpunkt erfährt, war bei den Versuchen von GIAUQUE und JOHNSTON (37) so klein, daß sie nicht mit Sicherheit auf eine Umwandlung des auf tiefe Temperaturen abgekühlten Wasserstoffes damals schließen konnten.

Aus der Dampfdruckkurve ergibt sich für  $n\text{H}_2$  die Verdampfungswärme bei absolutem Nullpunkt zu  $\lambda_0 = 181,9$  cal/Mol, beim Siedepunkt zu rund 216 cal. Da die Verdampfungswärme des reinen  $p\text{H}_2$  nahezu mit diesen Werten übereinstimmt, läßt sich darauf schließen, daß die Rotation der  $o$ -Moleküle auch im Kristallgitter sehr weitgehend frei erfolgt. Wie PAULING (59) gezeigt hat, ist dieses Verhalten des  $\text{H}_2$ -Moleküls ein seltener Fall, der dadurch ausgezeichnet ist, daß beim  $\text{H}_2$  die Rotationsenergie besonders groß und die Schmelzwärme besonders klein ist.

## 6. Optische Eigenschaften<sup>1</sup>.

Die Termschemata der drei tiefsten Singuletterme des Wasserstoffes in Abb. 12 und Abb. 13 lassen alle die charakteristischen Züge des  $\text{H}_2$ -Spektrums erkennen, die durch den Termzerfall in  $p$ - und

<sup>1</sup> Vgl. z. B. WEIZEL: Bandenspektren.

o-Zustände hervorgerufen werden. — Einfachheitshalber sind nur die zu den schwingungslosen Zuständen gehörigen Rotationszustände (nicht in energetischem Maßstab) eingezeichnet.

Bei der Kombination  ${}^1\Sigma_g^+ \leftrightarrow {}^1\Sigma_u^+$  (LYMAN-Banden, langwelligstes Absorptionsspektrum des  $H_2$ , Abb. 12) treten nur *R*- und *P*-Zweige auf. Die in den kartesischen Koordinaten der Kerne antisymmetrische Rotationszustände sind unterstrichen, die Zustände, deren Eigenfunktion bei der Spiegelung am Molekülschwerpunkt ihr Vorzeichen nicht ändert, mit  $\times$  im entgegengesetzten Fall mit  $|$  bezeichnet. Die Kombinationsregel lautet  $\times \leftrightarrow \perp$  und  $\times \leftrightarrow |$ , für die

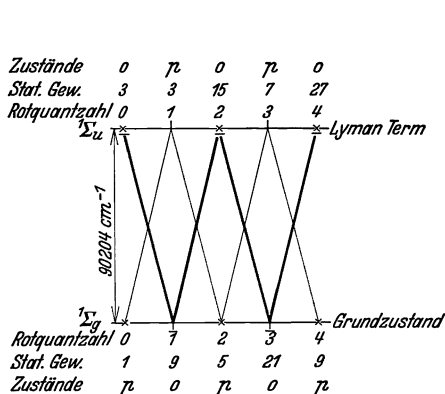


Abb. 12. Termschema der LYMAN-Banden.

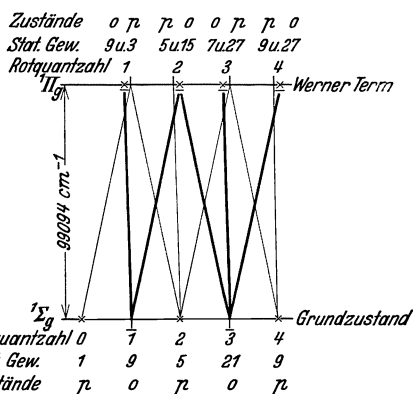


Abb. 13. Termschema der WERNER-Banden.

Rotationsquantenzahl gilt  $\Delta j = \pm 1$ . Dies ergibt sich daraus, daß das elektrische Moment des Moleküls bei Vertauschung der Kerne bzw. Spiegelung der Teilchen am Molekülschwerpunkt sich nicht ändern darf. In allen Fällen, bei denen das Matrixelement des elektrischen Moments bei diesen Operationen sein Vorzeichen ändert, verschwindet die zugehörige Kombination; so gilt z. B. für das Matrixelement der *x*-Komponente (und auch für alle anderen) eines Übergangs  $\times \leftrightarrow |$

$$M_{01} = \int \Psi_{0 \times}(I, 2, I, II)(x_1 + x_2 - X_I - X_{II}) \Psi_{1 \times}(I, 2, I, II) d\tau = \int -\Psi_{0 \times}(I, 2, II, I)(x_1 + x_2 - X_{II} - X_I) \Psi_{0 \times}(I, 2, II, I) d\tau \quad (35)$$

was nur so befriedigt werden kann, falls das Integral Null ist<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Der Index + bezeichnet eine weitere Symmetrie-Eigenschaft der Eigenfunktionen der Zustände. Näheres siehe bei E. WIGNER u. E. WITMER: Z. Physik 51, 859 (1928), wo sie allerdings mit ' bezeichnet wird (vgl. auch WEIZEL: Bandenspektren. Wien. — HARMS: Experimentalphysik. Ergänzungsbd. 1. 1931). Die mit *g* und *u* gekennzeichnete Symmetrieeigenschaft (bei WIGNER und WITMER + und -) ist auf S. 168 erläutert.

<sup>2</sup> Hierbei ist von der außerordentlich kleinen, von der Wechselwirkung der Kernmagnete herrührenden Störung dieser Symmetrieeigenschaften der Eigenfunktion abgesehen; theoretisch geben sie zu der schon im Kapitel II erwähnten sehr geringen Übergangswahrscheinlichkeit von z. B.  $\times \leftrightarrow |$  Anlaß.

Es kombiniert also auch beim Elektronensprung nur  $o$  mit  $o$  und  $p$  mit  $p$ . — Da die  $o$ -Zustände sowohl im Grundzustand wie auch im angeregten Zustand dreimal größeres statistisches Gewicht haben als die  $p$ -Zustände und dementsprechend ihre Besetzungszahlen dreimal größer sind, müssen sämtliche  $o$ -Linien dreimal intensiver erscheinen als die  $p$ -Linien. Der dick gezeichnete Linienzug verbindet das Orthosystem, der dünn gezeichnete das Parasystem.

Bei der Kombination  ${}^1\Pi_g \leftrightarrow {}^1\Sigma_g^+$  (WERNER-Banden, Abb. 13) treten  $R$ -,  $P$ - und  $Q$ -Zweige auf. Die Kombinationsregel ist auch hier  $\times \leftrightarrow \perp$  und  $\times \leftrightarrow |$ ,  $\Delta j = \pm 1$  oder  $0$ . Im oberen  ${}^1\Pi_g$ -Zustand ist jeder Rotationszustand in einen in den kartesischen Koordinaten der Kerne

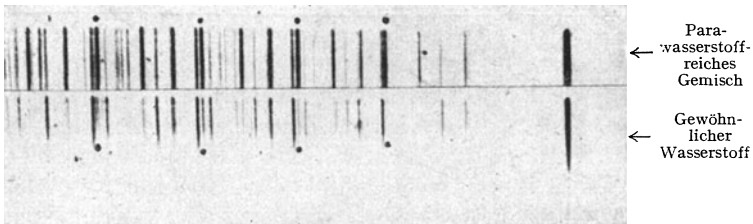


Abb. 14.

symmetrischen und einen antisymmetrischen Zustand aufgespalten<sup>2</sup>, die in der in Abb. 13 gekennzeichneten Folge gelegen sind. — Die Differenz, die bei der Bildung des Ausdruckes

$$R(j) - Q(j) = Q(j+1) - P(j+1) + \varepsilon' \quad (36)$$

auftritt, heißt der Kombinationsdefekt. Er wird durch

$$\varepsilon' = [F'_{\times}(j+1) - F'_{\times}(j)] - [F'_1(j+1) - F'_1(j)] \quad (37)$$

wiedergegeben, wo  $F'$  den oberen Termwert bedeutet.

Falls man für die Termdifferenzen  $F''(j+1) - F''(j)$  im unteren Zustand den aus der Formel (5) folgenden Wert  $\frac{(j+1)h}{4\pi^2 J}$  verwendet, so läßt sich  $\varepsilon'$  aus (36) berechnen. Da man eine von der Formel (5) unabhängige Bestimmungsmethode für  $\varepsilon'$  nicht hat, so bleibt die experimentelle Nachprüfung der theoretischen Formel bis auf Größen  $\varepsilon'$  unbestimmt (rohe Nachprüfung in Kapitel III, 4).

Der theoretisch geforderte Intensitätswechsel wurde experimentell in allen Banden mehr oder weniger stark ausgeprägt beobachtet. Intensitätsmessungen von KAPUCZINSKI und EYMERS (51) am Viel linienspektrum des  $H_2$  ergaben ein Intensitätsverhältnis  $p: o$ , das sehr nahe dem theoretischen Wert  $1:3$  kommt. In Abb. 14 ist eine Aufnahme von BONHOEFFER und HARTECK (5) wiedergegeben, die die völlige Umkehr des Intensitätsverhältnisses der Linien im  $pH_2$ -reichen Wasserstoff gegenüber  $nH_2$  veranschaulicht (die  $p$ -Linien sind mit Punkten bezeichnet).

<sup>1</sup> Siehe Fußnote 1 S. 186.

<sup>2</sup> Siehe WIGNER und WITMER (74).

Das Interkombinationsverbot  $p \leftrightarrow o$  wird nach BEUTLER (1) auch bei der Stoßanregung des  $H_2$  beim Elektronen- und Schwingungsquantensprung gewahrt. — Die selektive Anregung der LYMAN-Banden durch energiereiche Argonatome (4 Terme mit etwa  $94000\text{ cm}^{-1}$  Energie) kommt nämlich dadurch zustande, daß nur diejenigen Terme von  $H_2$  angeregt werden, bei denen die vom  $H_2$ -Molekül aufgenommene Energie mit der Anregungsenergie der Argonatome nahezu übereinstimmt (Resonanzstoß) und gleichzeitig die Kombinationsregel  $p \leftrightarrow p$ ,  $o \leftrightarrow o$  bestehen bleibt. Übergänge, bei denen die Resonanz mit Argon zwar sehr gut ist, jedoch die Kombinationsregel verletzt wäre, fallen aus. Solche sind:

$${}^1 \sum_g^o (2) \rightarrow {}^1 \sum_u^3 (6) \quad \text{und} \quad {}^1 \sum_g^o (4) \rightarrow {}^1 \sum_u^3 (6).$$

(Die eingeklammerte Zahl bedeutet die Rotationsquantenzahl, die obere rechte Zahl das Schwingungsniveau.)

Der Intensitätswechsel wird auch im Ramanspektrum des flüssigen und gasförmigen  $H_2$  beobachtet. Die Kombinationsregel für das Ramanspektrum ist  $\Delta j = \pm 2$  (bei allen zweiatomigen Molekülen), so daß der flüssige Wasserstoff die zwei Ramanfrequenzen  $0 \rightarrow 2$  ( $354\text{ cm}^{-1}$ ) und  $1 \rightarrow 3$  ( $588\text{ cm}^{-1}$ ) zeigt [McLENNAN und McLEOD (53)]. Ihre Frequenzen sind durch Kondensation des  $H_2$  gegenüber dem theoretisch zu erwartenden Wert gar nicht verändert. Der Übergang  $1 \rightarrow 3$  ist intensiver als der Übergang  $0 \rightarrow 2$ , da die  $oH_2$ -Konzentration im frischen flüssigen  $H_2$  dreimal größer ist als die von  $pH_2$ . — Das gleiche Ergebnis wurde von RASETTI (62) am Ramanspektrum des gasförmigen  $H_2$  erhalten; auch hier sind die zwischen ungeradzahligem Rotationsquanten stattfindenden  $o$ -Übergänge intensiver als die  $p$ -Übergänge. Die beobachteten Ramanfrequenzen des gasförmigen  $H_2$  stimmen auch sehr gut mit den theoretischen Werten überein<sup>1</sup>.

## 7. Magnetische Eigenschaften von $p$ - und $oH_2$ .

Die magnetischen Eigenschaften der beiden Wasserstoffarten wurden mit dem Hauptziel das magnetische Moment des Protons zu bestimmen von FRISCH und STERN (34), ferner von ESTERMANN-FRISCH und STERN (17a) nach der STERN-GERLACHSchen Methode untersucht. Zur Ablenkung diente ein 10 cm langes Feld mit einer Inhomogenität von  $2,10^5$  Gauß/cm. Die Ablenkung des  $H_2$ -Molekülstrahls war von der Größenordnung 0,05 mm.

Es ergab sich, daß  $pH_2$  im rotationslosen Zustand (Molekülstrahl von reinem  $pH_2$  bei etwa  $85^\circ$  abs.) kein magnetisches Moment besitzt. Dies war auch zu erwarten, da in diesem Falle die Kernmagnete der Protonen antiparallel stehen. Im zweiquantigen Rotationszustand

<sup>1</sup> Die Brechungsindices von  $pH_2$  und  $nH_2$  sind innerhalb der Fehlergrenze gleich [C. und M. CUTHBERTSON (14)].



(Molekularstrahl von  $p\text{H}_2$  bei  $200^0$  abs. und  $300^0$  abs.) erwies sich  $p\text{H}_2$  magnetisch, und zwar betrug sein magnetisches „Rotationsmoment“ in diesem Zustand etwa  $1,8 \frac{he}{4\pi Mc} = 1,8$  Kernmagnetonen  $= 1,8 \cdot 0,5 \cdot 10^{-23}$  CGS-Einheiten.

Beim  $o\text{H}_2$  im Grundzustand setzt sich das beobachtete magnetische Moment aus zwei Anteilen zusammen, aus dem magnetischen Rotationsmoment des einquantigen Zustandes und aus dem magnetischen Moment der parallel gerichteten Protonmagnete. Unter der Annahme, daß das magnetische Rotationsmoment im einquantigen  $o$ -Zustand die Hälfte des Rotationsmomentes des  $p\text{H}_2$  mit  $j=2$  ist, ergibt sich das Kernmoment des  $o\text{H}_2$  zu etwa 5 Kernmagnetonen. Daraus folgt für das *Protonenmoment der Wert von etwa 2,5 Kernmagnetonen*. Das Verhältnis vom magnetischen Moment zum mechanischen Moment ist demnach beim Proton statt des zu erwartenden Wertes von  $\frac{2e}{2Mc}$  etwa  $2,5 \frac{2e}{2Mc}$  (beim „rotierenden Elektron“ beträgt das entsprechende Verhältnis  $\frac{e}{mc}$ ).

Warum das magnetische Moment des Protons anomal groß ist, ist vorerst ungeklärt. Dagegen ist das beobachtete Rotationsmoment vereinbar mit der theoretischen Abschätzung von G. C. WICK [Z. Physik **85**, 25 (1933)], der unter der Annahme, daß die Elektronenhülle bei der Rotation der Kerne etwas zurückbleibt, zu einem Grundmoment der Rotation von  $0,36$ — $0,92$  Kernmagnetonen gekommen ist.

## 8. Chemische Eigenschaften, kinetische Daten.

Zur Untersuchung eventueller Unterschiede im chemischen Verhalten der beiden  $\text{H}_2$ -Arten wurden bis jetzt keine geeigneten Versuche angestellt<sup>1</sup>. Da die freie Energie des  $p\text{H}_2$  bei  $300^0$  abs. um  $807,66$  cal/Mol höher ist als die des  $n\text{H}_2$ , müßte eine „ $p\text{H}_2$ -Elektrode“ gegenüber der  $n\text{H}_2$ -Elektrode ein EMK von  $-0,035$  Volt aufweisen. Nach Versuchen von BONHOEFFER und HARTECK (5) ist dies jedoch an Platinelektroden nicht der Fall, da unter diesen Bedingungen an der Elektrode eine schnelle katalytische Zerstörung von  $p\text{H}_2$  eintritt.

Der gaskinetische Querschnitt der beiden  $\text{H}_2$ -Arten ist nach HARTECK und SCHMIDT (45) innerhalb der Meßgenauigkeit gleich. Der Beweis hierfür ist die völlig gleiche Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung von  $p\text{H}_2$  und  $n\text{H}_2$ , denn daraus ist auf gleiche SUTHERLANDSche Konstante, gleiches Kraftgesetz und gleichen Wirkungsquerschnitt bei  $p\text{H}_2$  und  $o\text{H}_2$  zu schließen<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Die Versuche von GOLDMANN [Z. phys. Chem. (B) **305** (1929)], welche gleiche obere und untere Explosionsgrenzen für normales und  $p\text{H}_2$ -Knallgas ergaben, erlauben keine weiteren Schlüsse, da neuerdings gezeigt werden konnte, daß in Gegenwart von  $\text{O}_2$   $p\text{H}_2$  sehr schnell in  $n\text{H}_2$  umgewandelt wird; s. IV, 1. c.

<sup>2</sup> Nach Versuchen von RAMSAUER u. KOLLATH [Ann. Physik **7**, 176 (1930)] sind die Wirkungsquerschnitte von  $n\text{H}_2$  und  $p\text{H}_2$  gegenüber Elektronen unterhalb 1 Volt gleich.

## IV. Gegenseitige Umwandlung von $p\text{H}_2$ und $o\text{H}_2$

### 1. Homogene Umwandlung.

Die Gleichgewichtseinstellung bezüglich der  $p\text{H}_2$ - und  $o\text{H}_2$ -Konzentration in homogenem System wurde im Gaszustand, im gelösten Zustand, in flüssiger und fester Phase untersucht. Es hat sich gezeigt, daß die gegenseitige Umwandlung entweder nach *einem chemischen Reaktionsmechanismus* (Typ: *Austauschreaktion*) oder *unter Einwirkung magnetischer Kräfte* vor sich geht. Im folgenden werden die verschiedenen möglichen Umwandlungsweisen besprochen:

a) **Strahlung.** Die experimentellen Ergebnisse (in Abwesenheit von Katalysatoren) geben lediglich einen unteren Grenzwert für die Strahlungsumwandlung, da die theoretische Halbwertszeit 300 Jahre beträgt (s. Kapitel II, 1, S. 170). So zeigen die Versuche von BONHOEFFER und HARTECK (5), daß die spontane Umwandlung von  $n\text{H}_2 \rightarrow g\text{H}_2$  bei  $85^\circ$  abs. und 60 mm Druck, sofern sie monomolekular verläuft, mit einer Halbwertszeit von über einem Jahr erfolgt. Auch die Rückverwandlung des  $p\text{H}_2$  in  $n\text{H}_2$  bei Zimmertemperatur (etwa 400 mm Druck) verläuft mit einer Halbwertszeit, die sicher größer ist als 2 Jahre.

b) **Thermische Umwandlung.** Das  $p\text{H}_2$ , das bei Zimmertemperatur ein stabiles Gas darstellt, erleidet bei Temperaturen von einigen  $100^\circ\text{C}$  eine meßbare Umwandlung. Der Mechanismus dieser thermischen Umwandlung wurde von A. FARKAS (26, 27) von  $600^\circ\text{C}$  bis  $900^\circ\text{C}$  und im Druckbereich von 50 bis 760 mm eingehend untersucht. Als Reaktionsgefäß diente ein Quarzkolben in einem elektrisch geheizten Ofen von gleichmäßiger Temperatur. Zunächst wurde der schon von BONHOEFFER und HARTECK (5) in Porzellan- und Quarzrohren gefundene homogene Charakter der thermischen Umwandlung bestätigt, indem gezeigt werden konnte, daß die Reaktionsgeschwindigkeit völlig unabhängig vom Verhältnis der Oberfläche zum Volumen des Gefäßes ist. Die Hauptversuche wurden in einem Kolben von einem Liter Inhalt nach der statischen Methode in der Weise ausgeführt, daß das auf die Versuchstemperatur erhitzte Gefäß mit einem  $p\text{H}_2$ -reichen Gasmisch (meist wurde 46 %  $p\text{H}_2$  verwendet) auf den gewünschten Druck gefüllt und nach einer bestimmten Zeit die Umwandlung durch Konzentrationsbestimmung des Gases festgestellt wurde.

Der *Zeitverlauf* der Reaktion entspricht der exponentiellen Formel

$$u_t = u_0 e^{-k(T, P)t}, \quad (38)$$

wobei  $u_t$  und  $u_0$  die Überschußkonzentrationen (=  $p\text{H}_2$  konz. minus Gleichgewichtskonzentration) zur Zeit  $t$  und  $t = 0$  sind und  $k$  eine Konstante ist, die noch von der Temperatur ( $T$ ) und dem Druck ( $P$ )

abhängt. Die Abb. 15 zeigt diesen Zeitverlauf bei 700° C in logarithmischer Darstellung. — Bei konstanter Temperatur ist  $k$  proportional der Quadratwurzel des Druckes (s. Tabelle 6). Die Spalte 2 enthält

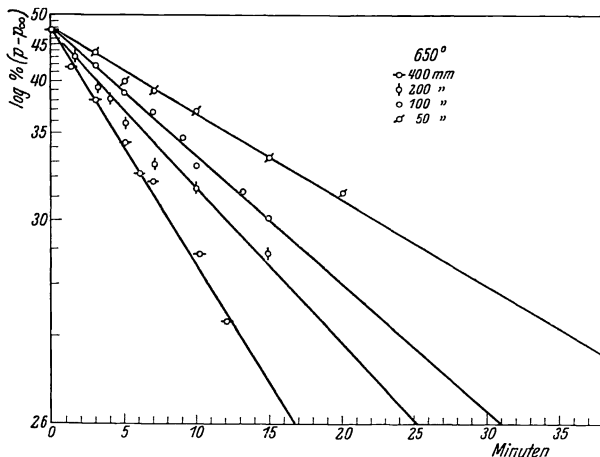


Abb. 15. Zeitverlauf der thermischen  $pH_2$ -Umwandlung.

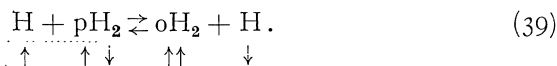
die Halbwertszeit der Gleichgewichtseinstellung (= die Zeit, in welcher  $u_0$  auf  $\frac{u_0}{2}$  abfällt), die mit  $k$  durch die Beziehung  $k = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}}$  verknüpft ist.

Tabelle 6. Reaktionsgeschwindigkeit der thermischen  $pH_2$ -Umwandlung.

Druck $P$ in mm Hg	Temperatur 923° abs.			$k^* = \frac{k(P, T)}{\sqrt{[H_2]}}$
	$\tau_{1/2}$ Halbwertszeit in sec	$k(P, T)$	$\frac{k(P, T)}{\sqrt{P}}$	
50	648	0,00106	0,000150	0,0358
100	450	0,00153	0,000153	0,0366
200	318	0,00216	0,000154	0,0368
400	222	0,00310	0,000155	0,0370

Ersetzt man den Druck in mm Hg durch die  $H_2$ -Konzentration in Mol/Liter, so erhält man die  $k^*$ -Konstanten der Spalte 5.

Aus der Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit folgt, daß die Ordnung der Reaktion  $3/2$  beträgt<sup>1</sup> und der Mechanismus, der dieser Ordnung und dem gefundenen Zeitverlauf gerecht wird, ist die Austauschreaktion:



<sup>1</sup> Zwischen Halbwertszeit ( $\tau_{1/2}$ ), Druck ( $P$ ) und Reaktionsordnung ( $n$ ) besteht bekanntlich folgende Beziehung:  $\tau_{1/2} P^{(n-1)} = \text{const.}$

Die Umwandlung geht demnach in der Weise vor sich, daß bei erfolgreichen Zusammenstößen zwischen  $\text{H}_2$ -Molekülen und den H-Atomen, die durch die thermische Dissoziation des  $\text{H}_2$  entstehen, *ein Austausch des gebundenen H-Atoms mit dem freien stattfindet*, wobei sich o- und p-Moleküle im Gleichgewichtsverhältnis (3 : 1) bilden. Bei diesem Mechanismus wird die Gesamtsymmetrie des Systems  $\text{H} + \text{H}_2$  erhalten, wie dies theoretisch gefordert wird [WIGNER (77)]. Die Pfeile, die die Kernspinorientierung andeuten, veranschaulichen diesen Sachverhalt.

Dem obigen Mechanismus entspricht die Reaktionsgleichung

$$-\frac{dx[\text{H}_2]}{dt} = k_1[\text{H}]x[\text{H}_2] - k_2[\text{H}](1-x)[\text{H}_2], \quad (40)$$

wo  $x$  die Bruchteile  $\text{pH}_2$  bedeutet. Die Integration ergibt

$$\left(x_t - \frac{k_2}{k_1 + k_2}\right) = \left(x_0 - \frac{k_2}{k_1 + k_2}\right)e^{-t[\text{H}](k_1 + k_2)}. \quad (41)$$

Da aber  $\frac{k_1}{k_2}$  das Verhältnis der o $\text{H}_2$ :p $\text{H}_2$ -Konzentration im Gleichgewicht angibt und somit  $\frac{k_2}{k_1 + k_2}$  die Gleichgewichtskonzentration an pH $_2$  bedeutet, entspricht diese Gleichung nach Einsetzung von

$$\left(x_t - \frac{k_2}{k_1 + k_2}\right) = u_t \text{ bzw. } \left(x_0 - \frac{k_2}{k_1 + k_2}\right) = u_0$$

dem in Abb. 5 dargestellten Zeitverlauf. Die in der  $e$ -Potenz auftretende Konstante ist demnach die Summe der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen  $\text{p} \rightarrow \text{o}$  und  $\text{o} \rightarrow \text{p}$ .

Die Konzentration der in der Reaktionsgleichung vorkommenden H-Atome läßt sich aus dem Dissoziationsgleichgewicht  $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H} - 102,8 \text{ kcal}$  berechnen. Bezeichnen wir die Dissoziationskonstante  $K_c = \frac{[\text{H}]^2}{[\text{H}_2]}$  (Konzentrationen in Molen pro Liter), so ergibt  $\frac{k^*}{\sqrt{K_c}}$  die Konstante  $(k_1 + k_2)$  der Gleichung (41).

Tabelle 7. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der thermischen  $\text{pH}_2 \rightleftharpoons \text{oH}_2$ -Reaktion.

$T$	$k^* = \frac{k(\text{P}, T)}{\sqrt{[\text{H}_2]}}$	$\log K_c$	$k_1 + k_2 = \frac{k^*}{\sqrt{K_c}}$	$Z_{k_1 + k_2} = \text{Stoß- ausbeute}$
873	0,0083	-22,43	$1,73 \cdot 10^9$	0,00287
923	0,0373	-21,03	$1,22 \cdot 10^9$	0,00251
973	0,263	-19,75	$2,00 \cdot 10^9$	0,00400
1023	1,188	-18,61	$2,39 \cdot 10^9$	0,00463

Während die  $k^*$ -Konstanten<sup>1</sup> mit zunehmender Temperatur wegen des Anwachsens der H-Konzentration stark ansteigen, steigt

<sup>1</sup> Bei A. FARKAS (27), Tabelle 2 sind die  $k^*$  (bei ihm  $k_2$ ) durch ein Versehen viermal zu klein angegeben.

$(k_1 + k_2)^1$  nur wenig an (der Wert bei  $923^0$  abs. fällt etwas heraus). Aus der Temperaturabhängigkeit der letzteren läßt sich die Aktivierungswärme der Reaktion  $H + pH_2 \rightleftharpoons oH_2 + H$  zu rund 6000 cal berechnen. Die aus der kinetischen Stoßformel berechneten Stoßausbeuten sind in der Spalte 5 der Tabelle 7 zusammengestellt<sup>2</sup>. Setzt man die Aktivierungswärme von 6000 cal in die Formel  $Z = S e^{-\frac{Q}{RT}}$  ein, so erhält man als sterischen Faktor  $S$  etwa 1/10. Naturgemäß ist die obige Aktivierungswärme und der sterische Faktor dadurch mit einer Ungenauigkeit behaftet, daß in ihrer Berechnung aus der beobachteten Umwandlungsgeschwindigkeit die Fehlergrenzen der thermischen (H) stark eingehen. — Die vollständige Reaktionsgleichung lautet:

$$2,3 \log \frac{u_0}{u_t} = 1,610^{10} \sqrt{T} \sqrt{[H_2]} K_c \frac{1}{10} e^{-\frac{6000}{RT}} t. \quad (42)$$

Die angegebene Stoßausbeute ( $Z_{k_1 + k_2}$ ) gibt die Summe der Reaktionswahrscheinlichkeit einer Spinumorientierung beim Stoß zwischen H und  $H_2$  an. Die Reaktionswahrscheinlichkeit der Reaktion  $p \rightarrow o$  ist  $3/4 Z_{k_1 + k_2}$  der Reaktion  $o \rightarrow p$ :  $1/4 Z_{k_1 + k_2}$ , da im Gleichgewicht bei hoher Temperatur

$$Z_{p \rightarrow o} \cdot \frac{1}{4} [H_2] = Z_{o \rightarrow p} \frac{3}{4} [H_2]$$

sein muß.

Die direkte Einwirkung der H-Atome auf  $pH_2$  wurde von GEIB und HARTECK (35) untersucht, indem sie einen, nach der Methode WOOD-BONHOEFFER hergestellten, aktiven Wasserstoffstrom  $pH_2$  zumischten und die Umwandlungsgeschwindigkeit untersuchten. Der Totaldruck betrug 0,5 mm, die Temperatur  $10^0$  C,  $57^0$  C und  $100^0$  C. Die H-Atomkonzentration wurde zwischen 3 und 18% variiert. Die Reaktion vollzog sich in einem etwa 1 Liter fassenden Kolben, die Verweilszeit in diesem Reaktionsraum wurde aus der Strömungsgeschwindigkeit berechnet. Diese Verweilszeit war auch die Reaktionsdauer, denn die H-Atome wurden unmittelbar nach dem Passieren des Reaktionsraumes durch ein mit flüssiger Luft gekühltes U-Rohr zerstört. Der  $pH_2$ -Umsatz wurde auf Vergleichsversuche bezogen, bei denen das  $pH_2$  nach Zerstörung der H-Atome dem strömenden Gas zugesetzt wurde. Die aus der Gleichung  $u_t = u_0 e^{-kt}$  ( $t$  = Verweilszeit des Gases im Reaktionsraum) berechneten Konstanten (für einen

<sup>1</sup> Diese Werte unterscheiden sich etwas von den von A. FARKAS ermittelten Zahlen [in (27) Tabelle 3], da das Dissoziationsgleichgewicht auf Grund von neueren Daten [GIAUQUE (40)] berechnet wurde.

<sup>2</sup> Man erhält sie aus  $(k_1 + k_2)$  durch Division mit  $2 \sqrt{\pi} \left( \frac{d_H + d_{H_2}}{2} \right)^2 \cdot \sqrt{3 RT} 6,0610^{20} = 1,610^{10} \sqrt{T}$ .

H-Atomgehalt von 18,8%) sind in der Tabelle 8 in Spalte 2 zusammengestellt (Berechnungsart A).

Diese Art der Konstantenberechnung ist aber insofern unrichtig, da infolge der hohen Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs eine mehr oder minder vollständige Durchmischung des neueintretenden Gases mit dem schon teilweise umgesetzten stattfindet<sup>1</sup>. Unter Annahme einer vollständigen Durchmischung erhält man für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante die in der Spalte 5 angegebenen Werte (Berechnungsart B).

Tabelle 8. Stoßausbeuten der  $H + pH_2 \rightleftharpoons oH_2 + H$ -Reaktion.

T	$k_A$	Berechnungsart A		$k_B$	Berechnungsart B	
		Stoßausbeute	sterischer Faktor		Stoßausbeute	sterischer Faktor
10° C	0,44	$2,7 \cdot 10^{-7}$	$\frac{1}{9,1}$	0,5481	$3,4 \cdot 10^{-7}$	$\frac{1}{7,3}$
57° C	1,80	$1,110^{-6}$	$\frac{1}{14,2}$	3,17	$2,010^{-6}$	$\frac{1}{7,9}$
100° C	4,12	$2,510^{-6}$	$\frac{1}{21,8}$	11,7	$7,3 \cdot 10^{-6}$	$\frac{1}{7,7}$

Die Stoßausbeuten Spalte 3 bzw. 6 und sterischen Faktoren der Spalte 4 bzw. 7 wurden in ähnlicher Weise wie bei der thermischen Reaktion berechnet.

Die gute Konstanz des sterischen Faktors bei der zweiten Art der Berechnung einerseits und der Vergleich der erhaltenen Stoßausbeuten mit den von A. FARKAS ermittelten Werten andererseits lassen darauf schließen, daß die Berechnungsart B den tatsächlichen Verhältnissen weitgehend gerecht wird. Aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktion ergibt sich eine Aktivierungswärme von  $7000 \pm 500$  cal, die sehr gut mit der Aktivierungswärme der thermischen Reaktion übereinstimmt<sup>2, 3</sup>.

#### *Theoretische Arbeiten zur $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$ -Reaktion.*

Wegen ihrer Einfachheit wurde die  $H + H_2$ -Reaktion in mehreren theoretischen Arbeiten behandelt und es ist nicht nur gelungen, die

<sup>1</sup> Siehe auch M. BODENSTEIN: Z. physik. Chem. **61**, 422 (1908).

<sup>2</sup> Eine durch elektrische Entladung hervorgerufene Zerstörung von  $pH_2$  bei Zimmertemperatur beruht auch auf der Einwirkung der in der Entladung entstehenden H-Atome auf  $pH_2$ , wobei aber außer der Austauschreaktion auch die Rekombination der H-Atome zu  $nH_2$  eine Rolle spielen mag.

<sup>3</sup> Auch photochemisch erzeugte H-Atome bewirken nach dem besprochenen Mechanismus eine Umwandlung des  $pH_2$  (s. V, 1). In den meisten Fällen wird die Austauschreaktion gegenüber Dissoziation von  $H_2$  und Wiedervereinigung die ausschlaggebende Rolle spielen; so auch bei den Versuchen von SENFTLEBEN (65), der die Rückverwandlung von  $pH_2$  in Gegenwart von Hg beim Belichten mit einer Hg-Resonanzlampe beobachtete.

Aktivierungswärme dieser Reaktion befriedigend zu berechnen, sondern auch der theoretische sterische Faktor der Reaktion ergab sich in befriedigender Übereinstimmung mit der Erfahrung.

Nach LONDON setzt sich die Bindungsenergie eines Moleküls ( $-W_{12}$ , in unserem Falle von  $H_2$ ) aus zwei Anteilen zusammen  $-W_{12} = F(r) + f(r)$ , wobei  $F(r)$  den elektrostatischen Anteil und  $f(r)$  den Anteil der Resonanzenergie an der Bindung angibt. Beide Ausdrücke sind ihrerseits Funktionen des Atomabstandes. Für die Wechselwirkung dreier Atome miteinander gilt näherungsweise der Ausdruck:

$$\left. \begin{aligned} -W_{123} &= F(r_{12}) + F(r_{23}) + F(r_{31}) + \\ &+ \sqrt{f^2(r_{12}) + f^2(r_{23}) + f^2(r_{31}) - f(r_{12})f(r_{23}) - f(r_{23})f(r_{13}) - f(r_{13})f(r_{12})} \end{aligned} \right\} \quad (43)$$

Die Aktivierungswärme der Austauschreaktion ist diejenige minimale Energie, welche die Konfiguration  $r_{12} = R$  ( $R$  = Kernabstand im Molekül)  $r_{13} = r_{23} = \infty$  in die Konfiguration  $r_{12} = r_{13} = \infty$ ,  $r_{23} = R$  überführt (unter Voraussetzung eines adiabatischen Reaktionsverlaufes, d. h. die Reaktion verläuft ohne Quantensprung). *Unter allen Reaktionswegen hat jene die geringste Aktivierungswärme*, wie LONDON (54) zeigen konnte, bei welcher das Atom 3 das Molekül 1—2 in Richtung der Kernverbindungsline angreift, d. h. bei welchen  $r_{12} + r_{23} = r_{13}$  ist. Vernachlässigt man die COULOMBSchen Glieder  $F(r)$  wegen ihres kleinen Betrages, sowie die Wechselwirkung der beiden äußeren Atome  $f(r_{13})$ , so erhält man für

$$-W_{123} = \sqrt{f^2(r_{12}) + f^2(r_{23}) - f(r_{12})f(r_{23})}. \quad (44)$$

Die Energie erreicht ihr Maximum bei festgehaltenem  $r_{12} = R$  und Annäherung des 3. Atoms für  $f(r_{13}) = \frac{f(r_{12})}{2}$  mit dem Wert:

$$-W_{123} = \sqrt{f^2(r_{12}) + \frac{f^2(r_{12})}{4} - \frac{f^2(r_{12})}{2}}. \quad (45)$$

Die Aktivierungswärme beträgt  $W_{123} - W_{12} = 0,13 f(r_{12})$  und demnach für die Reaktion  $H + H_2 = H_2 + H$  rund 13000 cal.

POLANYI und EYRING (23, 24, 61) haben die LONDONSche Theorie weiter ausgebaut, indem sie auch die vernachlässigte Wechselwirkung der beiden Außenatome, sowie die COULOMBSchen Glieder berücksichtigten. Als erste Näherung wird die sog. Resonanzenergie des linearen Systems in Abhängigkeit der Abstände  $r_{12}$  und  $r_{23}$  nach der Formel (43) berechnet, wobei die COULOMBSchen Glieder vernachlässigt werden und für  $f(r)$  die gesamte Bindungsenergie  $f(r) + F(r)$  eingesetzt wurde. Diese ist als Funktion des Kernabstandes durch die MORSEsche Formel gegeben<sup>1</sup>. Abb. 16a stellt die Energieverhältnisse in Abhängigkeit der beiden Abstände  $r_{12}$  und  $r_{23}$  (in der Abb. 16 Abstand der Atome X und Y bzw. X und Z) dar. Der Weg, der über die geringste „Paßhöhe“ vom Zustand  $H + H_2$  zu  $H_2 + H$  führt, ist

<sup>1</sup> PH. M. MORSE: Phys. Rev. 34, 57 (1929).

gefedert eingezeichnet. Bei Annäherung des H-Atoms an das Molekül auf diesem Wege erfährt letzteres eine wachsende Abstoßung, wobei gleichzeitig das Molekül gedehnt wird. Bei der symmetrischen Konfiguration H—H—H (H—H-Abstand = 0,91 Å) ist die Paßhöhe

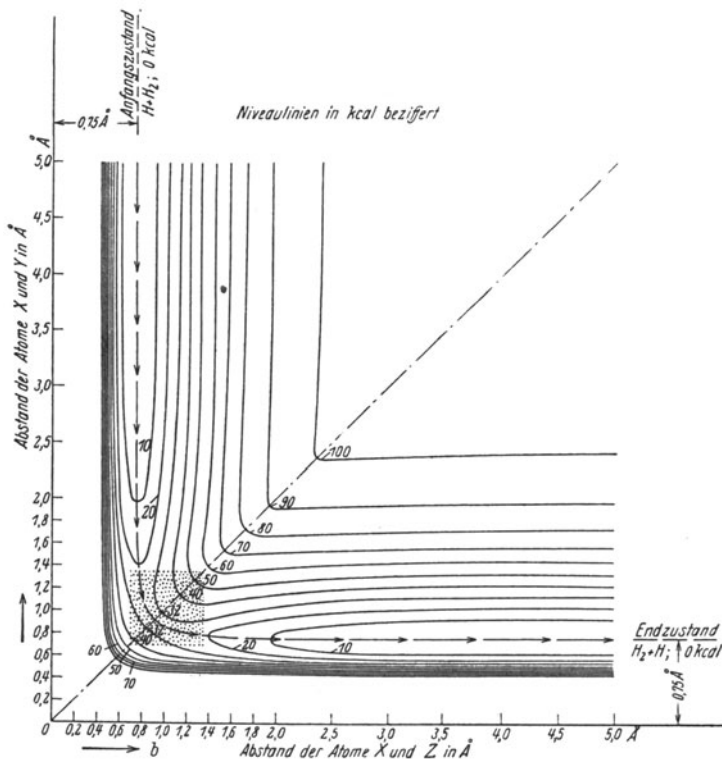


Abb. 16a.

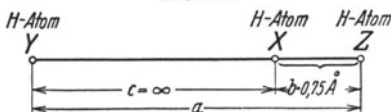


Abb. 16b.

Abb. 16a und b. Resonanzenergie von drei geradlinig angeordneten H-Atomen als Funktion der Abstände.

erreicht, sie beträgt 30 kcal. Das sich herannähernde Atom wird von da ab angezogen und gleichzeitig das Außenatom des Moleküls abgestoßen.

Diese Paßhöhe, die die *Aktivierungswärme* darstellt, erfährt eine *Erniedrigung* durch Berücksichtigung der *COULOMBSchen Energie*. Dies geschieht auf Grund der von SUGIURA<sup>1</sup> theoretisch berechneten Formel. Die Superposition der so entstehenden „COULOMBSchen Grube“ über das „Resonanzgebirge“ der Abb. 16a ergibt eine Akti-

<sup>1</sup> SUGIURA: Z. Physik. 45, 484 (1927).



vierungswärme von etwa 20 kcal. Eine *weitere Erniedrigung* erfährt die *Aktivierungswärme* dadurch, daß die *Nullpunktsenergie bei der symmetrischen Konfiguration wesentlich kleiner ist als im Ausgangszustand* ( $1/2 h\nu = 6,5$  kcal) und ein großer Anteil dieses Energiebetrages zur Leistung der Aktivierungsenergie verwendet werden kann. Unter Berücksichtigung dieses Betrages ergibt sich die Aktivierungswärme zu rund 15 kcal in befriedigender Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert von rund 6—7 kcal.

Die exakte Begründung des adiabatischen Reaktionsverlaufes bei  $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$  wurde von PELZER und WIGNER (60) geführt, indem sie zeigen konnten, daß die Bedingung hierfür, ein genügend großer Abstand des untersten Quantenzustandes von dem nächst höheren, erfüllt ist. Weiterhin gelang es, die Geschwindigkeitskonstanten der Tabellen 7 und 8 zu berechnen. Hierzu wurden außer den günstigsten „geradlinigen“ Umsetzungen auch Reaktionswege berücksichtigt, bei denen das H-Atom unter einem Winkel  $\delta$  zur Kernverbindungsline das Molekül angreift, wobei eine um rund  $\delta^2 \cdot 10$  kcal größere Aktivierungswärme aufzubringen ist<sup>1</sup>. Die Variationsbreite dieses Winkels ergibt sich aus  $\delta^2 \cdot 10 \text{ kcal} = RT$ , da  $RT$  die mittlere Überschreitung der Aktivierungsenergie beim Stoß beträgt. Für die Geschwindigkeitskonstante erhält man

$$k = C T^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{W}{RT}}, \quad (45^2)$$

wobei  $C$  sich aus Molekularwerten zu rund  $10^6$  ergibt.

Berechnet man aus der Temperaturabhängigkeit den experimentell ermittelten  $k$ -Konstanten nach Formel (45) unter Zugrundelegung einer Aktivierungswärme von 6600 cal<sup>3</sup> die  $C$ -Größen aus, so erhält man rund  $2 \cdot 10^6$  (s. Tabelle 9, Spalte 3) in befriedigender Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert von  $1 \cdot 10^6$ .

Die Konstanten der Spalte 2 und die  $C$ -Größen beziehen sich auf die Geschwindigkeit der *gesamten Atomaustauschreaktion*  $H + H_2 = H_2 + H$ , *gleichgültig ob dabei eine Umwandlung*

Tabelle 9. Theoretische Geschwindigkeitskonstante der Reaktion  $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$ .

$T$	$k$ in Mol <sup>-1</sup> Lit. sec <sup>-1</sup>	$C$	$C_{\text{quant.}}$
283 <sup>0</sup>	$8,6 \cdot 10^4$	$2,0 \cdot 10^6$	$2,0 \cdot 10^6$
373 <sup>0</sup>	$2,7 \cdot 10^6$	$2,5 \cdot 10^6$	$3,0 \cdot 10^6$
873 <sup>0</sup>	$1,37 \cdot 10^9$	$1,7 \cdot 10^6$	$2,6 \cdot 10^6$
1023 <sup>0</sup>	$2,4 \cdot 10^9$	$1,9 \cdot 10^6$	$2,8 \cdot 10^6$

<sup>1</sup> Die Betrachtung bezieht sich auf die Konfiguration im Moment des Zusammenstoßes und nicht auf die Richtung der Geschwindigkeiten.

<sup>2</sup> Diese Formel weicht um den Faktor  $T$  von der sonst in der Reaktionskinetik üblichen Formel für die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit ab. Bei der Auswertung der experimentellen Ergebnisse fällt dies wegen der relativen Kleinheit des untersuchten Temperaturgebietes nicht ins Gewicht.

<sup>3</sup> Wegen des  $T^{3/2}$ -Faktors in (45) wird hier eine von dem A. FARKASSchen Wert um etwa  $RT$  größere Aktivierungswärme verwendet.

stattfindet oder nicht. Das Verhältnis der Umwandlungsreaktion zu der reinen Austauschreaktion beträgt bei der Reaktion  $H + p\text{H}_2$  3:1, denn der Kernspin  $\pm 1/2$  (des freien Atoms) läßt sich mit  $(1/2, -1/2)$  ( $p\text{H}_2$ -Molekül) unter Erhaltung der Kernmultiplizität auf vier Weisen kombinieren, wobei drei o-Zustände ( $+1, 0, -1$ ) und ein p-Zustand (o) entsteht. (Der Unterschied zwischen dem neu entstehenden p-Molekül und dem Orthozustand mit der Kernspinkomponenten Null kann nicht ohne weiteres anschaulich interpretiert werden.) Die Ausbeute der Austauschreaktion ( $ARk$ ) beträgt also in diesem Fall  $Z_{ARk} = 4/3 Z_{p \rightarrow o} = Z_{k_1 + k_2}$  (der Tabelle 7), also numerisch gleich der Summe der Reaktionswahrscheinlichkeiten einer Spinorientierung beim Stoß von  $\text{H}_2$  mit H. Das Entsprechende gilt bei der Reaktion  $H + o\text{H}_2$ , wo bei einer der vier Austauschreaktionen Umwandlung stattfindet. Hier gilt  $Z_{ARk} = 4 Z_{o \rightarrow p} = Z_{k_1 + k_2}$  und somit ist es berechtigt, bei Austauschreaktionen die  $(k_1 + k_2)$ -Konstanten heranzuziehen, wie dies in der Spalte 2 der Tabelle 9 geschehen ist<sup>1</sup>.

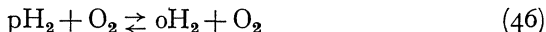
In einer weiteren Arbeit wurde von WIGNER (78) an den obigen Werten eine Quantenkorrektur angebracht, um auch den Beitrag der unmechanischen Übergänge (Tunelleffekt) zu berücksichtigen. Nach der Quantenmechanik können nämlich mit einer endlichen Wahrscheinlichkeit auch diejenigen Teilchen reagieren, deren Energie unterhalb der Aktivierungswärme liegt. Diese Quantenkorrektur beeinflusst jedoch kaum die C-Konstanten (Spalte 4, Tabelle 9).

c) **Umwandlung durch paramagnetische Stoffe.** Die Beschleunigung der gegenseitigen Umwandlung von  $p\text{H}_2$  und  $o\text{H}_2$  durch paramagnetische Stoffe wurde von L. FARKAS und H. SACHSSE (32, 33) entdeckt. Bei diesem Fall der Umwandlung wird der Übergang  $p \rightarrow o$  (und umgekehrt) dadurch herbeigeführt, daß das *Interkombinationsverbot unter Wirkung eines inhomogenen Magnetfeldes* zu gewissem Grade aufgehoben wird. Das wesentliche dabei ist, daß das wirkende Magnetfeld in *molekularen Dimensionen inhomogen* ist, wie es beim Zusammenstoß von  $\text{H}_2$  mit einem paramagnetischen Gasmolekül oder Ion verwirklicht ist.

Am eingehendsten wurde die paramagnetische Umwandlung unter Einwirkung von  $\text{O}_2$  (im Gas) untersucht, und zwar im Temperaturbereich von  $77^0$  abs. bis  $780^0$  abs.

<sup>1</sup> Die obigen Verhältnisse 4 : 3 und 4 : 1 der reinen Austauschreaktion zur Umwandlungsreaktion bei den Einzelreaktionen  $p \rightarrow o$  und  $o \rightarrow p$  gelten bei jeder Temperatur. Bei tiefer Temperatur, wo  $\frac{p\text{H}_2}{o\text{H}_2}$  nicht mehr 1/3 beträgt, wird das Gleichgewichtsverhältnis dadurch erreicht, daß in diesem Falle die für die Einzelgeschwindigkeiten maßgeblichen  $e^{-\frac{W}{RT}}$ -Faktoren nicht ganz gleich sind. Bei tiefer Temperatur ist nämlich der Übergang  $p \rightarrow o$  gegenüber  $o \rightarrow p$ , im Durchschnitt über die verschiedenen Rotationszustände, endotherm.

Es ergab sich, daß die Umwandlungsreaktion im ganzen untersuchten Druckbereich von 1 mm O<sub>2</sub> bis 300 mm und H<sub>2</sub> = 10 mm bis 760 mm nach dem Schema



bimolekular und homogen verläuft. Dem Reaktionsschema entspricht die Geschwindigkeitsgleichung

$$-\frac{dx [\text{H}_2]}{dt} = k_1 x [\text{H}_2] [\text{O}_2] - k_2 (1 - x) [\text{H}_2] [\text{O}_2], \quad (47)$$

was integriert in völliger Analogie zur thermischen Reaktion (siehe S. 192)

$$u_t = u_0 e^{-(k_1 + k_2) [\text{O}_2] t} \quad (48)$$

ergibt. Da [O<sub>2</sub>] im Laufe des Versuches sich nicht ändert, hat man auch hier den exponentiellen Zeitverlauf (die Reaktion ist erster Ordnung in bezug auf H<sub>2</sub>). Abb. 17 gibt den Zeitverlauf der Umwandlung bei verschiedenen O<sub>2</sub>-Drucken in logarithmischer Darstellung wieder.

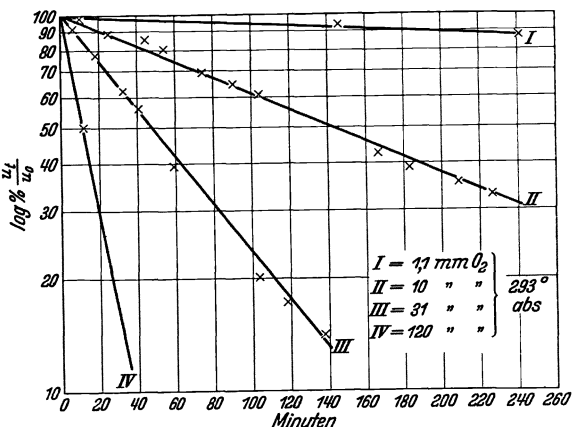


Abb. 17. Zeitverlauf der Reaktion  $p\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons o\text{H}_2 + \text{O}_2$ .

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ist in Tabelle 10 in Mol<sup>-1</sup> Lit Min<sup>-1</sup> dargestellt. Die Stoßausbeute der gesamten Umwandlungsreaktion und der Einzelreaktionen

Tabelle 10. Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von  $p\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons o\text{H}_2 + \text{O}_2$ .

$T$	$(k_1 + k_2)$ in Mol <sup>-1</sup> Lit. Min. <sup>-1</sup>	$Z_{(k_1 + k_2)}$	$Z_{k_1 (p \rightarrow o)}$	$Z (o \rightarrow p)$
77°	2,81	$2,38 \cdot 10^{-13}$	$1,19 \cdot 10^{-13}$	$1,19 \cdot 10^{-13}$
86°	2,94	$2,61 \cdot 10^{-13}$	$1,44 \cdot 10^{-13}$	$1,17 \cdot 10^{-13}$
193°	7,10	$5,86 \cdot 10^{-13}$	$4,34 \cdot 10^{-13}$	$1,52 \cdot 10^{-13}$
293°	9,16 <sup>1</sup>	$6,80 \cdot 10^{-13}$	$5,10 \cdot 10^{-13}$	$1,70 \cdot 10^{-13}$
373°	10,00	$6,85 \cdot 10^{-13}$	$5,13 \cdot 10^{-13}$	$1,72 \cdot 10^{-13}$
493°	11,10	$7,13 \cdot 10^{-13}$	$5,25 \cdot 10^{-13}$	$1,77 \cdot 10^{-13}$
623°	12,75	$7,61 \cdot 10^{-13}$	$5,71 \cdot 10^{-13}$	$1,90 \cdot 10^{-13}$
773°	23,90	$13,40 \cdot 10^{-13}$	$10,05 \cdot 10^{-13}$	$3,35 \cdot 10^{-13}$

<sup>1</sup>Die Umwandlung von pH<sub>2</sub> unter Einwirkung von O<sub>2</sub> wurde auch in wäßriger Lösung der beiden Gase bei 20° C untersucht. Für  $(k_1 + k_2)$  ergibt sich hier 10,5 Mol<sup>-1</sup> Lit Min<sup>-1</sup>, der sehr nahe mit der im Gaszustand gültigen Konstanten übereinstimmt. Dies führt zur gleichen Stoßausbeute auch in der wäßrigen Lösung und ist vielleicht ein bemerkenswertes Resultat zur Frage der Berechnung der Stoßzahlen in Lösungen. Eine Ausdehnung derartiger Versuche auch auf andere Lösungsmittel ist geplant.

$p \rightarrow o$  und  $o \rightarrow p$  wurde unter Zugrundelegung der SUTHERLAND-  
schen Temperaturabhängigkeit der Wirkungsquerschnitte gemäß

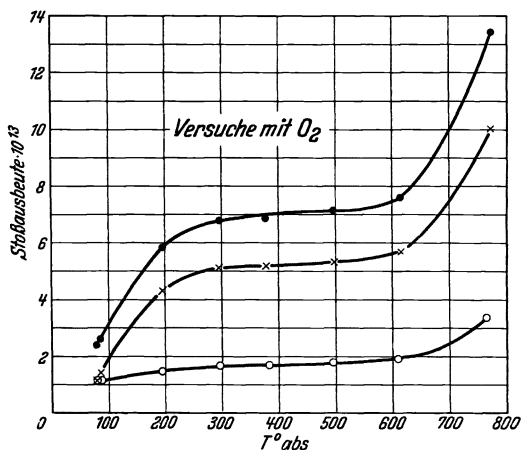


Abb. 18. Temperaturabhängigkeit der Stoßausbeute der  
Reaktion  $p\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons o\text{H}_2 + \text{O}_2$ .

zusätzliche Umwandlungsreaktion bewirkt. Auf die Diskussion der  
Temperaturabhängigkeit der Stoßausbeute zwischen  $77,3^{\circ}$  und  $623^{\circ}$

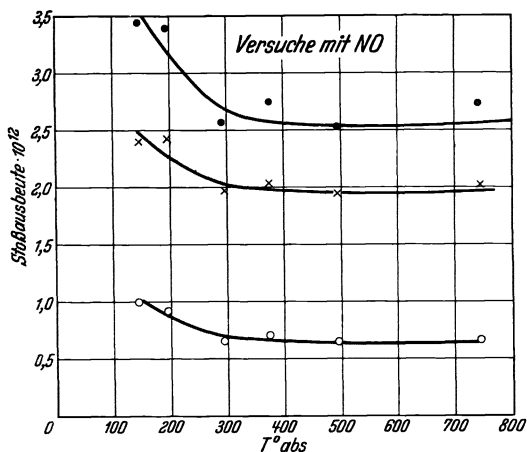


Abb. 19. Temperaturabhängigkeit der Stoßausbeute der  
Reaktion  $p\text{H}_2 + \text{NO}^* \rightleftharpoons o\text{H}_2 + \text{NO}^*$ .

Den Bruchteil des paramagnetischen NO-Moleküls erhält man aus

$$\text{NO}^* = \frac{e^{-\frac{354}{RT}}}{1 + e^{-\frac{354}{RT}}}, \quad (49)$$

$$d_{\text{O}_2} = 2,4 \sqrt{1 + \frac{C_{\text{O}_2}}{T}} \text{ \AA} \text{ und}$$

$$d_{\text{H}_2} = 2,0 \sqrt{1 + \frac{C_{\text{H}_2}}{T}} \text{ \AA} \text{ mit}$$

$C_{\text{O}_2} = 130$  und  $C_{\text{H}_2} = 80$  be-  
rechnet.

Die Abb. 18 stellt die  
Stoßausbeute  $Z_{k_1+k_2}$ ,  $Z_{k_1}$   
und  $Z_{k_2}$  graphisch dar. Der  
Anstieg der Geschwindig-  
keitskonstante oberhalb  
 $600^{\circ}$  abs. rührt von einer  
thermischen Reaktion zwi-  
schen  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2$  her, die  
oberhalb dieser Tempera-  
tur (homogen oder hete-  
rogen verlaufend) eine zur  
paramagnetischen Wirkung

Die Umwandlungsreak-  
tion geht nach gleichem  
Mechanismus in Gegenwart  
von anderen paramagneti-  
schen Gasen wie NO oder  
 $\text{NO}_2$ . Bei diesen Gasen ist  
jedoch zu berücksichtigen,  
daß nicht alle Moleküle  
paramagnetisch sind, viel-  
mehr bei NO nur diejenigen,  
die sich im  $^2\Pi_{3/2}$  Zustand  
befinden; im Falle des  $\text{NO}_2$ s  
nur die wirklich dissoziierten,  
während die diamag-  
netischen  $\text{N}_2\text{O}_4$ -Moleküle  
unwirksam sind.

da der paramagnetische Zustand  ${}^2\Pi_{3/2}$  um 354 cal höher liegt als der niedrigste  ${}^2\Pi_{1/2}$ -Zustand. (Die statistischen Gewichte sind gleich.)

Tabelle 11 und Abb. 19 enthalten die Resultate bei NO. Die Stoßausbeuten wurden mit  $d_{\text{NO}} = 2,4 \sqrt{1 + \frac{130}{T}}$  Å berechnet.

Tabelle 11. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei der Reaktion  $\text{pH}_2 + \text{NO}^* \rightleftharpoons \text{oH}_2 + \text{NO}^*$ .

$T$	% NO*	$(k_1 + k_2)$ in $\text{Mol}^{-1} \text{Lit Min}^{-1}$	$Z_{k_1 + k_2}$	$Z_{k_1}$ (p $\rightarrow$ o)	$Z_{k_1}$ (o $\rightarrow$ p)
143	20,8	40,6	$3,40 \cdot 10^{-12}$	$2,40 \cdot 10^{-12}$	$1,00 \cdot 10^{-12}$
199	28,0	41,6	$3,34 \cdot 10^{-12}$	$2,46 \cdot 10^{-12}$	$0,90 \cdot 10^{-12}$
293	34,0	34,9	$2,59 \cdot 10^{-12}$	$1,94 \cdot 10^{-12}$	$0,65 \cdot 10^{-12}$
373	37,4	40,0	$2,76 \cdot 10^{-12}$	$2,07 \cdot 10^{-12}$	$0,69 \cdot 10^{-12}$
493	40,2	39,0	$2,54 \cdot 10^{-12}$	$1,90 \cdot 10^{-12}$	$0,64 \cdot 10^{-12}$
793	43,5	49,4	$2,75 \cdot 10^{-12}$	$2,06 \cdot 10^{-12}$	$0,69 \cdot 10^{-12}$

Bei  $\text{NO}_2$  ist die Reaktion nur bei  $293^0$  und  $373^0$  untersucht worden. Die Geschwindigkeitskonstanten bezogen auf reines  $\text{NO}_2$  sind  $12,5 \text{ Mol}^{-1} \text{ Lit Min}^{-1}$  und  $13,05 \text{ Mol}^{-1} \text{ Lit Min}^{-1}$ .

Auch unter Einwirkung von paramagnetischen Ionen wird  $\text{pH}_2$  in gelöstem Zustand umgewandelt. Versuche an der Reihe  $\text{Zn}^{++}$ ,  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$ ,  $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{++}$ ,  $\text{Mn}^{++}$  zeigten, daß die Umwandlung mit steigendem paramagnetischen Moment ansteigt<sup>1</sup>; quantitative Versuche wurden bis jetzt an einigen dreiwertigen Ionen der seltenen Erden angestellt:

Zunächst wurde durch Versuche an Neodymchlorid festgestellt, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit im Konzentrationsbereich von 2,5 bis 21,4 Millimol/Liter der Konzentration streng proportional verläuft, ferner daß der Zeitverlauf der Reaktion der exponentiellen Formel  $u_t = u_0 e^{-(k_1 + k_2) [X]t}$  gehorcht, wie dies in Analogie zum  $\text{O}_2$  auch erwartet wurde. In der Tabelle 12 sind die Halbwertszeiten und Geschwindigkeitskonstanten bei den untersuchten Ionen angegeben.

Tabelle 12. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der  $\text{pH}_2$ -Umwandlung unter Einwirkung der Ionen der seltenen Erden.

Ion	Halbwertszeit in Min. bei $10^{-3} \text{ Mol/Lit}$	$(k_1 + k_2)$ in $\text{Mol}^{-1} \text{ Lit Min}^{-1}$	Magnetisches Moment $\mu^1$	$\frac{k_1 + k_2}{\mu^2}$
Pr+++	304	2,26	3,62	0,181
Nd+++	290	2,37	3,68	0,168
Sm+++	1080	0,64	$\sim 1,60$	0,250
Gd+++	39,4	17,50	7,94	0,276
Er+++	18,0	38,20	9,70	0,416
Yb+++	67,5	10,20	4,50	0,502

<sup>1</sup> Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sind vorläufig nur ungenau bestimmt, sie betragen 0, 1,0, 1,3, 3,0, 3,3 und  $5,3 \text{ Mol}^{-1} \text{ Lit Min}^{-1}$ .

<sup>2</sup> In Einheiten von BOHR'SCHEN Magnetonen =  $9,17 \cdot 10^{-21} \text{ C.G.S. Einheiten}$ . Siehe J. H. VAN VLECK: Theorie of magnetic susceptibilities. Oxford (1932), S. 243.

Während im Gaszustand unter Einwirkung von diamagnetischen Gasen wie  $N_2$ ,  $NH_3$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $SO_2$ ,  $H_2$ ,  $Fe(CO)_5$  usw. keine meßbare Umwandlung innerhalb eines Tages bei Zimmertemperatur und  $P_{dia} = 300$  mm beobachtet wurde, findet man unter Einwirkung einer Reihe von diamagnetischen Lösungsmitteln, die H-Atome enthalten, eine Umwandlung des gelösten  $pH_2$ . Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante dieser Reaktion ist aber etwa  $10^5$  mal kleiner als die z. B. beim gelösten  $O_2$  (s. Anmerkung 1, S. 199) beobachtet wurde. Als Ursache dieser Umwandlungen ist das Kernmagneton des Protons anzusehen, das ebenfalls ein, wenn gleich sehr kleines, paramagnetisches Moment besitzt.

Tabelle 13 enthält einige diesbezügliche Versuche.

Tabelle 13. Halbwertszeiten der  $pH_2$ -Umwandlung in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	Beobachtete Halbwertszeit in Min.	$k_1 + k_2$
		$= \frac{0,69}{\tau [H]} \cdot \frac{\text{Liter}}{\text{Mol Min}}$
$H_2O$ . . . . .	134 <sup>1</sup>	$4,64 \cdot 10^{-5}$
Benzol ( $C_6H_6$ ) . . . . .	350	$2,92 \cdot 10^{-5}$
Anilin ( $C_6H_5NH_2$ ) . . . . .	270	$3,32 \cdot 10^{-5}$
Methylalkohol ( $CH_3OH$ ) . . . . .	230	$3,04 \cdot 10^{-5}$
Zyklohexanol ( $C_6H_{11}OH$ ) . . . . .	450	$1,36 \cdot 10^{-5}$
Schwefelkohlenstoff ( $CS_2$ ) . . . . .	1000	—

Der Zeitverlauf ist auch hier exponentiell und die Reaktion verläuft bimolekular nach  $pH_2 + A = oH_2 + A$ , wobei  $A$  ein Lösungsmittelmolekül bedeutet. Man sieht, daß die Geschwindigkeitskonstanten, bezogen auf gleiche  $[H]$ , in der gleichen Größenordnung liegen, was für die Richtigkeit der Vorstellung spricht, daß die Umwandlung durch das Kernmagneton bewirkt wird. Die Umwandlung verläuft im Wasser am schnellsten, in  $CS_2$  ist sie rund um eine Größenordnung kleiner und rührt in diesem Fall, da Kernmomente nicht vorhanden sind, entweder von Verunreinigungen ( $O_2$ ) oder von magnetischen Momenten her, die bei großer Annäherung von  $pH_2$  und  $CS_2$  im Stoßzustand der beiden entstehen.

Die theoretische Berechnung der paramagnetischen  $p \rightarrow o$ -Umwandlung wurde von E. WIGNER (79) vorgenommen. Der Gang seiner Rechnung ist der folgende:

Befindet sich z. B. ein  $pH_2$ -Molekül in einem homogenen Magnetfeld, so wird die Wechselwirkungsenergie des Systems Magnetfeld +  $pH_2$  sich nicht ändern, wenn man die *kartesischen und Spinkoordinaten der beiden Kerne vertauscht*. Ist das Feld aber so inhomogen, daß die Feldstärke merklich auf der Strecke des Kernabstands ( $R$ ) des  $H_2$

<sup>1</sup> Die Umwandlung des  $pH_2$  durch  $H_2O$  wurde bei allen Versuchen in wäßriger Lösung berücksichtigt, indem es von der gemessenen Geschwindigkeit abgezogen wurde.

sich ändert, so ändert sich hierbei die Energie des Systems, und man erhält für das Matrixelement der Wechselwirkungsenergie des Kernspins  $\mu_P$  mit dem Dipolfeld  $\frac{\mu_A}{r^3}$  des paramagnetischen Stoßpartners:

$$M_{jm, j-1, m} = \frac{3 R \mu_A \mu_P}{r^4} \sqrt{\frac{j^2 - m^2}{(2j+1)(2j-1)}}, \quad (50)$$

$$M_{jm, j+1, m} = \frac{3 R \mu_A \mu_P}{r^4} \sqrt{\frac{(j+1)^2 - m^2}{(2j+1)(2j+3)}}. \quad (51)$$

Die Wahrscheinlichkeit  $|c_{j+1}|^2$  eines Zustandes  $j+1$ , der beim Stoß von  $H_2$  mit dem paramagnetischen Molekül aus einem Zustand mit der Rotationsquantenzahl  $j$  entsteht, wird aus der Gleichung:

$$\frac{i \hbar}{2 \pi} \frac{\partial c_{j+1}}{\partial t} = M_{jm, j+1, m} e^{-\frac{i(E_{j+1} - E_j)}{\hbar} t} \quad (52)$$

gewonnen. Der Stoß wird dabei durch folgenden Prozeß ersetzt: das paramagnetische Molekül wird unendlich schnell in Stoßnähe  $a_s$  gebracht, in dieser Entfernung für mittlere Zeit eines Stoßes belassen und dann unendlich schnell entfernt. Während der Stoßdauer wird für die Entstehung des neuen Zustandes die Gültigkeit der zeitabhängigen SCHRÖDINGER-Gleichung (52) angenommen.

Durch Lösen der Gleichung (52) und Einsetzen der mittleren Einwirkungszeit  $\frac{a_s}{3v}$  ( $v$  Relativgeschwindigkeit beim Stoß), Quadrieren und Mitteln über  $m$ , erhält man näherungsweise für die Wahrscheinlichkeit der  $p \rightarrow o$ -Übergänge (für kleines  $j$ )

$$W_{j, j+1} = \frac{8 \pi^2 J \mu_A^2 \mu_P^2}{9 \hbar^2 a_s^6 k T} \cdot \frac{j+1}{2j+1} = W_{01} \frac{j+1}{2j+1}, \quad (53)$$

$$W_{j, j-1} = W_{01} \frac{j}{2j+1}. \quad (54)$$

Handelt es sich um einen  $o \rightarrow p$ -Übergang, so kommt noch ein Faktor  $\frac{1}{3}$  zu. Bei Umwandlungen, die mit einem Energieverbrauch ( $E$ ) vor sich gehen, muß man, um auf die Stoßausbeuten zu kommen, die obigen Wahrscheinlichkeiten mit  $e^{-\frac{E}{RT}}$  multiplizieren. Numerisch ergibt sich  $W_{01}$  bei  $T = 300$ ,  $a_s = 1 \text{ \AA}$  und  $\mu_A =$  ein BOHRSCHEs Magneton zu  $3 \cdot 10^{-12}$ .

Zum Vergleich der theoretischen Reaktionsgeschwindigkeit mit der Erfahrung muß man von der ausführlichen Reaktionsgleichung ausgehen:

$$-\frac{dp[H_2]}{dt} = (k_{01} a_0 + (k_{21} + k_{23}) a_2 + (k_{43} + k_{45}) a_4 + \dots - (k_{10} + k_{12}) a_1 - (k_{32} + k_{34}) a_3 - \dots) [X],$$

die die verschiedenen Übergänge mit Geschwindigkeitskonstanten  $k_{lm}$  enthält.  $a_0, a_1, a_2, \dots$  sind die Konzentrationen des  $H_2$  in den einzelnen Rotationszuständen.

Die Integration dieser Gleichung unter Berücksichtigung, daß  $a_0 a_2 a_4 \dots$  und  $a_1 a_3 \dots$  untereinander im thermischen Gleichgewicht sind [s. näheres bei L. FARKAS und H. SACHSSE (32)] ergibt für die Konstanten  $k_1$  und  $k_2$  der Gleichung (48) die Ausdrücke:

$$k_1 = \frac{k_{01} + (k_{21} + k_{23}) 5 e^{-\frac{E_2}{kT}} + \dots}{1 + 5 e^{-\frac{E_2}{kT}} + 9 e^{-\frac{E_4}{kT}} + \dots}$$

$$k_2 = \frac{(k_{10} + k_{12}) 9 e^{-\frac{E_1}{kT}} + (k_{32} + k_{34}) e 1 e^{-\frac{E_3}{kT}} + \dots}{9 e^{-\frac{E_1}{kT}} + 21 e^{-\frac{E_3}{kT}} + \dots}$$

Bei niedrigen Temperaturen genügt es, die Übergänge, die zwischen den ersten 3 Rotationszuständen stattfinden, zu berücksichtigen. Nach Einsetzen der theoretischen Ausdrücke für  $k_{01}$ ,  $k_{10}$  und  $k_{21}$  (der Übergang  $0 \rightarrow 1$  ist um 337,2 cal  $1 \rightarrow 2$  um 674,4 cal endotherm) erhält man für

$$Z_{k_1 + k_2} = \frac{e^{-\frac{337,2}{RT}} W_{01} + \frac{2}{5} W_{01} 5 e^{-\frac{1011,6}{RT}}}{1 + 5 e^{-\frac{1011,6}{RT}}} + \frac{\frac{1}{9} W_{01} 9 e^{-\frac{337,2}{RT}} + e^{-\frac{674,4}{RT}} \frac{2}{9} W_{01} 9 e^{-\frac{337,2}{RT}}}{9 e^{-\frac{337,2}{RT}}}. \quad (55)$$

Aus (55) ergibt sich bei  $O_2$  ( $T = 293^0$ ), wenn man für  $a_s = 1,0$  bis  $3 \cdot 10^{-8}$  cm einsetzt,  $Z_{k_1 + k_2}$  zu  $8,8 \cdot 10^{-12}$  bis  $-1,6 \cdot 10^{-14}$ , während der experimentelle Wert  $6,8 \cdot 10^{-13}$  (Tabelle 10, Spalte 3) beträgt. Der Spielraum für  $a_s$  ist dadurch bedingt, daß der gaskinetische Stoßradius, nicht notwendig mit dem bei der paramagnetischen Umwandlung maßgeblichen Wirkungsquerschnitt übereinzustimmen braucht. Da  $a_s$  in die theoretische Formel mit  $a_s^{-6}$ , in die experimentelle Stoßausbeute mit  $a_s^{-2}$  (Stoßzahl) und somit in ihr Verhältnis mit  $a_s^4$  eingeht, kann durch passende Wahl von  $a_s$ , leicht vollständige Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung erreicht werden.

Die theoretische Temperaturabhängigkeit der Stoßausbeute  $Z_{k_1 + k_2}$  wird durch

$$\frac{1}{T a_s^6} \left[ \frac{e^{-\frac{337,2}{RT}} + 2 e^{-\frac{1011,6}{RT}}}{1 + 5 e^{-\frac{1011,6}{RT}}} + \frac{1}{9} + 2 e^{-\frac{674,4}{RT}} \right] \quad (56)$$

wiedergegeben, wobei der Temperaturabhängigkeit von  $a_s$  durch den Faktor  $\sqrt{1 + \frac{C_{O_2}}{T}} + \sqrt{1 + \frac{C_{H_2}}{T}}$  Rechnung zu tragen ist. Tabelle 14 gibt diese theoretische Temperaturabhängigkeit wieder; ihr Gang stimmt gut mit dem Experiment überein. Auch bei  $NO$  erhält man die Temperaturabhängigkeit in qualitativer Übereinstimmung mit der Erfahrung, wenn man annimmt, daß beim umwandelnden Stoß das



NO vorzugsweise aus dem paramagnetischen  ${}^2\Pi_{3/2}$ -Zustand in den diamagnetischen  ${}^2\Pi_{1/2}$ -Zustand übergeht<sup>1</sup>. Die hierbei zur Verfügung werdende Energie bewirkt, daß in diesem Fall die Temperaturabhängigkeit der Stoßausbeute in erster Näherung durch

$$\frac{1}{T a_s^6} \cdot \left( \frac{1 + 2 e^{-\frac{1011,6}{RT}}}{1 + 5 e^{-\frac{1011,6}{RT}}} + \frac{1}{9} + 2 e^{-\frac{320,4}{RT}} \right)$$

wiederzugeben ist.

Die quadratische Abhängigkeit der Stoßausbeute der Umwandlung vom wirkenden Moment, ferner den Einfluß von  $a_s$ , zeigen die Versuche mit den seltenen Erden.

Bildet man hier  $\frac{k_1 + k_2}{\mu^2}$ , so wächst dieser Bruch mit wachsender Ordnungszahl an, obzwar  $\mu^2$  dabei nicht monoton verläuft (s. Tabelle 12 Spalte 5). Dies kann nur durch die Abnahme des „magnetischen Stoßabstandes“ mit wachsender Ordnungszahl erklärt werden. Daß der „magnetische Wirkungsquerschnitt“ mit der Ordnungszahl monoton abnimmt, ist in qualitativer Übereinstimmung mit der Tatsache, daß die nach anderen Methoden bestimmten Radien der seltenen Erden auch in dieser Richtung abnehmen.

In noch weiteren Grenzen zeigen die Umwandlungen in Lösungen unter Wirkung der Kernmagnete die quadratische Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Moment. Diese sind experimentell etwa  $10^{-5}$  kleiner als die Geschwindigkeit bei  $\mu = 1$  BOHRSCHEM Magneton, während nach der Theorie ein Verhältnis von etwa  $10^{-6}$  zu erwarten wäre. Der geringe Unterschied kann auch hier auf die Verschiedenheit der  $a_s$ -Werte geschoben werden.

Schließlich sei erwähnt, daß die Umwandlung von  $pH_2$  in  $gH_2$  beim Stoß von  $pH_2$  mit  $oH_2$ , oder mit einem anderen  $pH_2$ -Molekül auch in der Gasphase stattfinden muß. Im letzteren Falle ist zwar kein paramagnetisches Moment vorhanden; aber dadurch, daß bei der Umwandlung ein Moment entsteht, ist durch dieses virtuelle Moment doch eine Umwandlung möglich<sup>2</sup>. Eine rohe Abschätzung zeigt, daß die Halbwertszeit bei Atmosphärendruck einige Jahre betragen muß, was mit den Experimenten nicht im Widerspruch steht.

<sup>1</sup> Wahrscheinlich durch diese „Resonanz“ und nicht durch erheblich verschiedene Wirkungsquerschnitte ist die größere Stoßausbeute bei NO gegenüber  $O_2$  bedingt.

<sup>2</sup> Daß die Reaktion  $pH_2 + pH_2 \rightarrow pH_2 + oH_2$  stattfinden muß, folgt aus der Tatsache, daß die Reaktion  $pH_2 + oH_2 \rightarrow pH_2 + pH_2$  verläuft.

Tabelle 14. Theoretische Temperaturabhängigkeit der Stoßausbeute bei der paramagnetischen  $pH_2$ -Umwandlung.

T	$O_2$	NO
773	$1,9 \cdot 10^{-13}$	—
143	$5,3 \cdot 10^{-13}$	$3,5 \cdot 10^{-12}$
193	$6,1 \cdot 10^{-13}$	$3,3 \cdot 10^{-12}$
293	<b><math>6,8 \cdot 10^{-13}</math></b>	<b><math>2,6 \cdot 10^{-12}</math></b>
273	$7,4 \cdot 10^{-13}$	$2,5 \cdot 10^{-12}$
493	$6,8 \cdot 10^{-13}$	$2,3 \cdot 10^{-12}$

d) **Umwandlung des flüssigen und festen Wasserstoffs.** Eine  $pH_2$ -Anreicherung im flüssigen  $H_2$  wurde bereits von BONHOEFFER und HARTECK (4, 5) beobachtet<sup>1</sup>. Die Kinetik der Umwandlung in flüssiger und fester Phase wurde dann von CREMER und POLANYI (12) näher untersucht. In der Abb. 20 ist der Zeitverlauf in flüssiger und fester Phase dargestellt. [Ihre Resultate im flüssigen  $H_2$  sind in guter Übereinstimmung mit den Werten von BONHOEFFER und HARTECK (4, 5), ferner von KEESOM (52).] Die Reaktionsgeschwindigkeit läßt sich gut durch die Formel

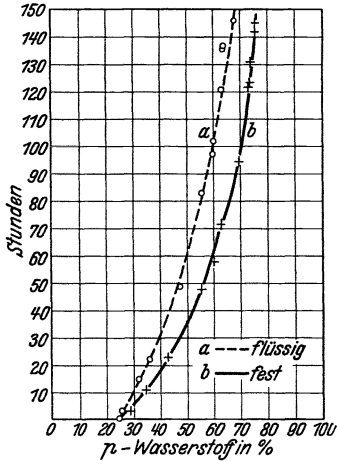


Abb. 20. Zeitverlauf der  $nH_2 \rightarrow pH_2$ -Reaktion in flüssigem und festem Zustand.

$$\frac{dx}{dt} = -k_1 x^2 \quad (57)$$

darstellen (s. Spalte 3 und 5 der Tabelle 14,  $x = oH_2$  Konz. in %,  $t$  in Std.). Es ist bemerkenswert, daß in der festen Phase die Reaktionskonstante größer ist als in der flüssigen und daß sie unterhalb von etwa 26%  $oH_2$  deutlich abfällt.

Die *Reaktionsgeschwindigkeitskonstante* der Umwandlung ist sowohl in der festen ( $4-14^0$  abs.) wie auch in flüssiger Phase ( $14$  bis  $20^0$  abs.) völlig *temperaturunabhängig*.

Tabelle 15. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der  $pH_2 \rightleftharpoons oH_2$ -Reaktion in flüssiger und fester Phase.

Zeit	Umwandlung in			
	fester Phase		flüssiger Phase	
	$x$	$k \cdot 10^5$	$x$	$k \cdot 10^5$
5	69,5	20	72,3	10
15	61,6	18	67,0	11
25	55,2	18	62,5	12
40	47,8	20	56,5	12
60	40,0	20	50,0	12
80	34,2	21	44,4	12
100	30,0	20	40,0	13
115	27,7	19	37,5	12
125	26,5	14	35,8	12
135	25,6	12	34,3	11
145	24,7	11	32,8	13

<sup>1</sup> Bei der Umwandlung freierwerdende Wärme erzeugt eine beschleunigte Verdampfung des Kondensats.  $pH_2$ -reiche Kondensate halten sich demgemäß viel besser als flüssiges oder festes  $nH_2$ .

<sup>2</sup> Zwei  $oH_2$ -Moleküle mit den Kernmomenten  $1 + 1$  (je dreier Werte fähig  $+ 1$ ,  $0 - 1$ .) können unter Erhaltung der Kernmultiplizität 9 Zustände liefern: ( $+ 2$ ,  $+ 1$ ,

Als Reaktionsmechanismus wird entsprechend der Gleichung (57) eine Reaktion zwischen zwei Orthomolekülen angenommen, die zur Bildung von  $2 pH_2$  oder zu  $1 pH_2 + 1 oH_2$ -Molekül führt<sup>2</sup>. Dabei handelt es sich weder um eine wechselseitige Austauschreaktion chemischer Art (eine solche hätte eine Aktivierungswärme von 100 Kcal), noch um einen unmechanischen Austausch der Protonen der beteiligten  $H_2$ -Moleküle („Tunelleffekt“, zu kleine Übergangswahrscheinlichkeit wegen der ungünstigen Konfiguration), sondern die Umwandlung wird durch Kräfte

ausgelöst, die bei einer nahen Berührung der Moleküle wirksam werden. In Anbetracht der Beteiligung der  $oH_2$ -Moleküle an der Reaktion und der Tatsache, daß die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante unabhängig von der Temperatur ist, ist es sehr wahrscheinlich, daß es sich dabei um eine *magnetische Umwandlung durch das Kernmagneton handelt*, wie es auch z. B. das in  $H_2O$  gelöste  $pH_2$  bei Zimmertemperatur durch die Einwirkung der Protonenmagnete erfährt (s. S. 202).

Das „Einschlafen“ der Reaktion bei geringen  $oH_2$ -Konzentrationen rührt wahrscheinlich daher, daß die im Gitter isoliert vorkommenden einzelnen  $oH_2$ -Moleküle infolge der geringen Platzwechselgeschwindigkeit keine Reaktionspartner in ihrer Nachbarschaft finden (s. auch eine demnächst erscheinende Mitteilung von Frl. CREMER). Dies wird dadurch bewiesen, daß die Umwandlung mit der ursprünglichen Geschwindigkeit wieder anfängt, wenn das feste  $H_2$  vorübergehend geschmolzen wird.

## 2. Heterogene Katalyse der Umwandlung.

Die heterogene Katalyse der *Gleichgewichtseinstellung bezüglich der  $pH_2$  und  $oH_2$ -Konzentration* wurde von BONHOEFFER und HARTECK (4, 5) entdeckt. Sie kann sowohl bei tiefen wie auch bei hohen Temperaturen an den *verschiedensten Stoffen* verlaufen. Solche katalytisch aktiven Stoffe sind z. B. Aktivkohle, Platinmohr, verschiedene Metallpulver, Metalloxyde usw., wobei natürlich die katalytische Aktivität weitgehend von der Oberflächenbeschaffenheit abhängt<sup>1</sup>.

Wenn man als *Maß der katalytischen Aktivität* die von einem *gegebenen Katalysator pro Sekunde umgewandelte  $H_2$ -Menge* wählt, so zeigt die so definierte Größe ( $A$ ) fast bei allen Katalysatoren eine eigentümliche Temperaturabhängigkeit. Bei *tiefen Temperaturen* hat nämlich  $A$  *einen negativen*, bei *hohen Temperaturen* dagegen einen *positiven Temperaturkoeffizienten*. Abb. 21 stellt den typischen Verlauf der Umsatzgeschwindigkeit bei der Aktivkohle dar. Sehr ähnlich verhalten sich auch Cu- und NaCl-Pulver, obzwar in manchen Fällen der negative Temperaturkoeffizient nicht so ausgeprägt ist [s. BONHOEFFER und A. FARKAS (8, 9), BONHOEFFER, A. FARKAS und RUMMEL (10)].

0, — 1, — 2), (1, 0, — 1) und (0), von denen die erste Zahlengruppe 2  $oH_2$  Moleküle (in diesem Fall ist also keine Reaktion eingetreten, Wahrscheinlichkeit  $\frac{5}{9}$ ) die zweite 1  $oH_2$  + 1  $pH_2$  (Wahrscheinlichkeit  $\frac{3}{9}$ ) und die dritte Zahl 1  $pH_2$  + 1  $pH_2$  (Wahrscheinlichkeit  $\frac{1}{9}$ ) bedeutet.

<sup>1</sup> Bei hohen Drucken in Metall- oder Glasgefäßen beobachtete Gleichgewichtseinstellung im Temperaturgebiet von  $-190^{\circ}C$  bis  $20^{\circ}C$  (BONHOEFFER u. HARTECK (4, 5). EUCKEN u. HILLER (20)] verläuft auch als heterogene Reaktion [A. FARKAS u. BONHOEFFER (29)]. Ihre Halbwertszeit beträgt 1—14 Tage, je nach Druck und Temperatur, ist aber sehr schlecht reproduzierbar. Es ist auch möglich, daß Spuren von  $O_2$  durch paramagnetische Katalyse (s. Kap. IV. 1 c) zur Umwandlung beigetragen haben.

Die beobachtete Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit  $A$  zeigt eine gewisse Ähnlichkeit mit der Temperaturabhängigkeit der  $H_2$ -Sorption, wie sie neuerdings an verschiedenen Adsorbentien<sup>1</sup> beobachtet worden ist, indem auch die  $H_2$ -Aufnahme in einem bestimmten Temperaturbereich mit steigender Temperatur zunächst abnimmt, um dann bei weiterer Steigerung der Temperatur wieder zuzunehmen. Dieses Verhalten wurde von TAYLOR (71) durch die Annahme zweier Arten von Adsorptionen erklärt: Die eine Art ist die VAN DER WAALSSche Adsorption, die eine temperaturunabhängige (große) Geschwindigkeit hat und bei der mit steigender Temperatur die adsorbierte Menge abfällt; die andere Art ist ein Vorgang, der

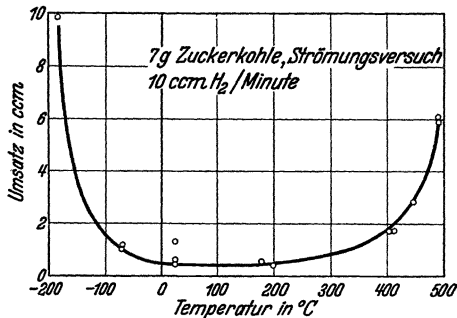


Abb. 21. Temperaturabhängigkeit der Aktivität der Zuckerkohle.

ähnlich wie eine chemische Reaktion eine bestimmte Aktivierungswärme besitzt (aktivierte Adsorption) und nur in Erscheinung treten kann, wenn ihre Geschwindigkeit durch Erhöhung der Temperatur einen merklichen Betrag erreicht hat, woraus sich der erneute Anstieg der Adsorption erklärt<sup>2</sup>.

Im folgenden wird gezeigt, daß die erwähnte Ähnlichkeit der Temperaturabhängigkeit der  $H_2$ -Aufnahme einerseits und

der der Umwandlungsgeschwindigkeit andererseits darauf beruht, daß bei den zwei Adsorptionsarten verschiedene, voneinander unabhängig verlaufende Reaktionsmechanismen der Umwandlung stattfinden. Die beiden Mechanismen wurden getrennt untersucht und werden als Tief- bzw. Hochtemperaturmechanismen bezeichnet.

**a) Tieftemperaturmechanismus.** Der Tieftemperaturmechanismus ist am besten an der Aktivkohle untersucht [K. F. BONHOEFFER, A. FARKAS und K. W. RUMMEL (10), BONHOEFFER und RUMMEL (11), RUMMEL (64)]. Es ist von vornherein klar, daß die oben (S. 207) definierte Aktivität  $A$  von zwei Faktoren abhängen muß: erstens von der Konzentration des  $H_2$  in der Adsorptionsschicht und zweitens von der Geschwindigkeitskonstante der in der Phasengrenze selbst verlaufenden Reaktion. Von diesen beiden Faktoren hat der erstere bekanntlich einen negativen Temperaturkoeffizienten (die adsorbierte Gasmenge nimmt mit steigender Temperatur ab). Zur Untersuchung des zweiten Faktors ist besonders die Aktivkohle geeignet, denn

<sup>1</sup> The absorption of gases by solids. A general Diskussion held by Farad. Soc. Trans. Farad Soc. 28 (1932).

<sup>2</sup> Demnach entsprechen die gemessenen „Adsorptionsisothermen“ bei dieser Art der Adsorption keinem Gleichgewicht.

durch ihr großes Adsorptionsvermögen ist es möglich durch zeitweilige Probenentnahme aus der Adsorptionsschicht den Reaktionsverlauf in der Phasengrenze zu verfolgen, ohne dabei die Konzentration in der Adsorptionsschicht wesentlich zu verändern.

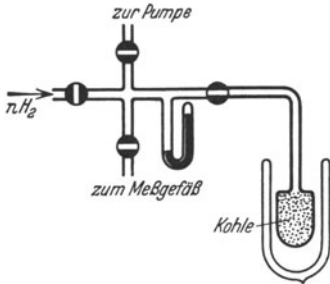


Abb. 22. Versuchsanordnung zur Messung der pH<sub>2</sub>-Umwandlung an Adsorbentien.

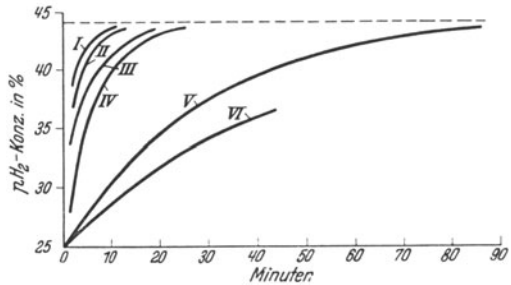


Abb. 23. Katalyse der Umwandlung an verschiedenen Kohlesorten.

Die Versuchsanordnung ist in der Abb. 22 skizziert.

Die verschiedenen Kohlesorten katalysieren verschieden schnell. In der Abb. 23 ist der Zeitverlauf der Gleichgewichtseinstellung bei 88 abs. an 6 Kohlepräparaten dargestellt. Die Hauptversuche wurden an den aschefreien Sorten V und VI ausgeführt.

Der Zeitverlauf entspricht dem Exponentialgesetz  $u_t = u_0 \cdot e^{-kt}$  ( $k$  ist auch in diesem Falle wie bei der thermischen Umwandlung die Summe der Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion).

Die Versuche ergaben (s. Tabelle 16 und 17), daß die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k$  unabhängig vom Druck (Reaktion 1. Ordnung) und von der Temperatur ist.

Aus der Temperaturunabhängigkeit von  $k$  folgt, daß die Abnahme der Aktivität mit zunehmender Temperatur allein durch die Abnahme der Konzentration des H<sub>2</sub> in der Adsorptionsschicht bedingt ist.

Tabelle 16. Zuckerkohle  
T = -183° C.

Druck in mm	$\tau_{1/2} =$ Halbwertszeit	$k = \frac{0,69}{\tau_{1/2}}$
7	1140 sec	$6,05 \cdot 10^{-4}$
60	1200 „	$5,75 \cdot 10^{-4}$
102	1170 „	$5,90 \cdot 10^{-4}$
170	1260 „	$5,48 \cdot 10^{-4}$
760	1200 „	$5,75 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 17. Kokosnußkohle (aschefrei). Druck = 760 mm.

T abs.	$\tau_{1/2}$	$k = \frac{0,69}{\tau_{1/2}}$	$k_1$ o → p	$k_2$ p → o
106°	1260 sec	$5,48 \cdot 10^{-4}$	$2,00 \cdot 10^{-4}$	$3,48 \cdot 10^{-4}$
90°	1200 „	$5,75 \cdot 10^{-4}$	$2,48 \cdot 10^{-4}$	$3,27 \cdot 10^{-4}$
63°	1140 „	$6,05 \cdot 10^{-4}$	$3,71 \cdot 10^{-4}$	$2,34 \cdot 10^{-4}$

<sup>1</sup> Da das Gleichgewicht zwischen pH<sub>2</sub> und oH<sub>2</sub> mit der Temperatur sich ändert, ändert sich auch die Geschwindigkeitskonstante der Einzelreaktionen p → o und o → p mit der Temperatur.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist unter konstanten Bedingungen gut reproduzierbar, wird aber durch Behandlung der Kohle mit  $H_2$  oder  $O_2$  bei hohen Temperaturen herabgesetzt. Dagegen bewirkt Adsorption von  $O_2$  bei  $-185^\circ C$  eine Erhöhung von  $k$  bis auf das Zehnfache.

Dieser letztere Effekt im Zusammenhang mit der *Temperaturunabhängigkeit* und erster Ordnung der Reaktion in bezug auf  $H_2$  macht es wahrscheinlich, daß die *Umwandlung des adsorbierten  $H_2$ -Moleküls durch magnetische Kräfte* der Unterlage bewirkt wird, wie sie auch in homogener Phase unter Einwirkung von  $O_2$  und anderer paramagnetischer Stoffe beobachtet wird (Kap. IV, 1 c). Vermutlich rühren die magnetischen Kräfte von gewissen Kohlenstoffatomen mit herausragenden freien Valenzen her. Der bei tiefen Temperaturen adsorbierte  $O_2$  ist molekular adsorbiert und seine beschleunigende Wirkung wird seinem paramagnetischen Moment zugeschrieben. Bei Einwirkung von  $O_2$  bei hohen Temperaturen wird er chemisch an die Kohle gebunden, und die Hemmung der Reaktion in diesem Falle kommt wahrscheinlich durch Absättigen der freien C-Valenzen zustande.

Der Tieftemperaturmechanismus geht daher in der Weise vor sich, daß das  $H_2$  zunächst *molekular adsorbiert wird* und dann *in der adsorbierten Phase durch magnetische Kräfte*<sup>1</sup>, ohne jedoch mit einem zweiten  $H_2$ -Molekül in Wechselwirkung zu treten, nach einer *temperaturunabhängigen Verweilszeit* umgewandelt wird.

**b) Hochtemperaturmechanismus.** Der Hochtemperaturmechanismus wurde an den verschiedensten Materialien wie an Metallen (in Form von Drähten und Pulvern), Salzen und Metalloxyden untersucht. Während die Aktivität des Katalysators bei dem Tieftemperaturmechanismus durch Gasbeladung und ähnliche Einflüsse nur wenig verändert wird, ist die Hochtemperaturkatalyse bereits mit sehr geringen Mengen gewisser Stoffe ( $O_2$ ,  $H_2S$ , Fett usw.) bei Metallen „vergiftbar“, wobei die Aktivität größenordnungsweise herabgesetzt wird. Bei solchen katalytischen Arbeiten muß daher die größte Sorgfalt auf die Fernhaltung von derartigen Giften und die Herstellung definierter Katalysatoroberflächen gelegt werden.

Die Versuchsanordnung für die pulverförmigen Katalysatoren war die gleiche wie bei den Kohlenversuchen<sup>2</sup>. Bei der Untersuchung der  $pH_2$ -Umwandlung an Metalldrähten waren diese in glühlampenähnlichen Gefäßen elektrisch heizbar angeordnet. In diesem Falle konnte die katalytische Aktivität der verschiedenen Metalle miteinander (bei gleicher Katalysatoroberfläche) verglichen werden.

<sup>1</sup> Neuerdings haben H. S. TAYLOR und H. DIAMOND (73a) gezeigt, daß die heterogene Umwandlung  $pH_2 \rightleftharpoons oH_2$  bei tiefer Temperatur an paramagnetischen Absorbentien (Oxyde der seltenen Erden) mit bevorzugter Geschwindigkeit verläuft.

<sup>2</sup> Selbstverständlich diente bei diesen Versuchen ein  $pH_2$ -reiches Gas (mit 45 bis 46%  $pH_2$ ) als Ausgangsgas.

Es ergab sich, daß Pt, W (siehe 8), Ni und Fe (siehe 28) die Umwandlung gut katalysierten, dagegen Cu, Ag, Au (siehe 9) bis zu Temperaturen von 5—600° C fast vollkommen inaktiv waren. In den Tabellen 18 und 19 ist die Temperaturabhängigkeit für Pt und W zusammengestellt. Das Gefäßvolumen betrug etwa 1 Liter, die Drahtoberfläche  $\frac{1}{2}$  qcm.

Tabelle 18.  $pH_2$ -Umwandlung an Pt 30 mm Druck. [Nach BONHOEFFER und A. FARKAS (8)].

$T$ in °C	$\tau_{1/2}$	$k = \frac{0,69}{\tau_{1/2}} \cdot 1$
100	420 sec	$1,64 \cdot 10^{-3}$
120	126 „	$5,47 \cdot 10^{-3}$
140	48 „	$1,44 \cdot 10^{-2}$
170	18 „	$3,83 \cdot 10^{-2}$
210	8 „	$7,63 \cdot 10^{-2}$
245	5 „	$1,38 \cdot 10^{-1}$

Tabelle 19.  $pH_2$ -Umwandlung an W. 50 mm Druck. [Nach A. FARKAS (38)].

$T$ in °C	$\tau_{1/2}$	$k = \frac{0,69}{\tau_{1/2}} \cdot 1$
—110	920 sec	$7,50 \cdot 10^{-4}$
—100	340 „	$2,03 \cdot 10^{-3}$
—75	59 „	$1,17 \cdot 10^{-2}$
—50	24 „	$2,87 \cdot 10^{-2}$
—25	15 „	$4,60 \cdot 10^{-2}$
0	8 „	$7,63 \cdot 10^{-2}$

An NaCl bzw. Oxyden wurde folgende Temperaturabhängigkeit der  $pH_2$ -Umwandlung gefunden:

Tabelle 20.  $pH_2$ -Umwandlung an NaCl. [Nach BONHOEFFER, A. FARKAS und RUMMEL (10)]. Gefäßvolumen 50 ccm, Druck 0,02 mm. 2 g Substanz.

$T$ in °C	$\tau_{1/2}$	$k = \frac{0,69}{\tau_{1/2}} \cdot 2$	$T$ in °C	$\tau_{1/2}$	$k = \frac{0,69}{\tau_{1/2}} \cdot 2$
—183	10800 sec	$6,39 \cdot 10^{-5}$	205	348 sec	$1,98 \cdot 10^{-3}$
—80	36000 „	$1,92 \cdot 10^{-5}$	246	192 „	$3,59 \cdot 10^{-3}$
—20	>50000 „		300	66 „	$1,04 \cdot 10^{-2}$
146	1050 „	$6,57 \cdot 10^{-4}$	340	42 „	$1,64 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 21. Katalyse durch Oxyde bei 200 mm Druck. [Nach TAYLOR und SHERMAN (72)].

Katalysator	$T$ ° abs	Kontakt-dauer Min.	% Umsatz
ZnO . . .	15 g	298	1,4
		373	79,5
ZnO · Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 g	298	100
CdO . . .	45 g	373	0
		273	17
MnO · Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15 g	285	68
		373	55
CuO · Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45 g	373	55
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	10 g	674	14

Aus der Druckabhängigkeit der Halbwertszeit ergibt sich nach der erwähnten Beziehung  $\tau_{1/2} \text{ Druck}^{\text{Ordnung}-1} = \text{konst.}$  die scheinbare Ordnung<sup>3</sup> zu 0,3—1 je nach Temperatur, Druckgebiet und Katalysator. (S. Tabellen 22 und 23.)

Die gefundene Ordnung spricht dafür, daß die

<sup>1</sup> Der Zeitverlauf der Reaktion gehorcht auch hier dem Exponentialgesetz  $u_t = u_0 e^{-kt}$ .

<sup>2</sup> Die ersten drei Zahlen zeigen den negativen Temperaturkoeffizienten (*s. S.* 208).

<sup>3</sup> Die scheinbare Ordnung einer heterogenen Reaktion gibt die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Gasdruck wieder, während die wahre Ordnung die Zahl

Tabelle 22. Druckabhängigkeit der  $\text{pH}_2$ -Umwandlung an Wolframdraht, —  $100^\circ\text{C}$ .

Druck in mm	$\tau_{1/2}$
25	150 sec
50	240 „
100	510 „
200	720 „
400	1110 „

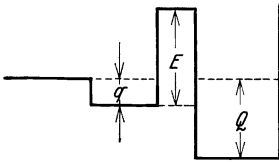
Ordnung 0,3

Tabelle 23. Druckabhängigkeit der  $\text{pH}_2$ -Umwandlung an Nickelrohr,  $12^\circ\text{C}$  (25).

Druck in mm	$\tau_{1/2}$
0,004	138 sec
0,04	294 „
0,44	780 „
4,5	1980 „

Ordnung 0,6

Umwandlung auch bei Hochtemperaturmechanismus ausschließlich in der Adsorptionsschicht stattfindet und dafür nicht etwa eine Reaktion zwischen adsorbierten und auftreffenden Molekülen verantwortlich gemacht werden kann, da in diesem Falle die scheinbare Ordnung



$q$  Adsorptionswärme der VAN DER WAALSschen Adsorption.  $E$  Aktivierungswärme der VAN DER WAALSschen aktivierten Adsorption.  $Q$  Adsorptionswärme bei der VAN DER WAALSschen aktivierten Adsorption.

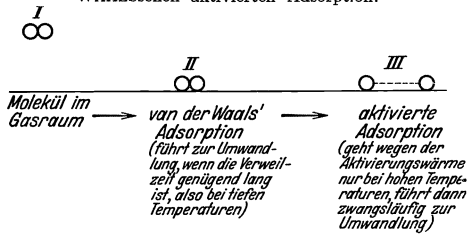


Abb. 24. Schema der Tief- und der Hochtemperaturkatalyse.

Umwandlungswärme in einen aktiviert adsorbierten Zustand übergeführt. In diesem aktiviert adsorbierten Zustand ist die Bindung der Atome soweit gelockert, daß man nicht mehr zwischen p- und o-Molekülen unterscheiden kann. Eine aktivierte (atomare) Adsorption führt demnach zwangsläufig zur Umwandlung. Dagegen tritt eine Umwandlung weder bei der kurzdauernden ersten Adsorptionsart noch bei der Reflexion ein. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktions-

der an der Reaktion in der Adsorptionsschicht beteiligten Moleküle angibt. Die Deutung der Hochtemperaturkatalyse wird dadurch erschwert, daß die Abhängigkeit der Konzentration in der Adsorptionsschicht für die Katalysatoren in der Form, wie sie verwendet worden sind, nicht bekannt ist.

größer als 1 sein würde. Der Umstand, daß der Hochtemperaturmechanismus in einem Temperaturgebiet auftritt, in welchem sich auch die aktivierte Adsorption bemerkbar macht [worauf von H. TAYLOR (71, 72, 73) hingewiesen wurde], legt folgende Deutung nahe: Trifft ein Molekül auf den Katalysator, so wird es reflektiert oder erfährt eine VAN DER WAALSsche Adsorption. Das adsorbierte  $\text{H}_2$ -Molekül verdampft entweder nach einer verhältnismäßigen kurzen Verweilzeit oder wird nach Erlangung einer gewissen Akti-



*geschwindigkeit* hat also ihre Ursache *in der Aktivierungswärme der zu einer Umwandlung fahrenden Adsorptionsart.*

Beide Reaktionsmechanismen (Tieftemperaturmechanismus und Hochtemperaturmechanismus) werden durch das Schema in Abb. 24 veranschaulicht.

## V. Anwendungen.

### I. Messungen der H-Atomkonzentration.

Die Austauschreaktion  $H + p\text{H}_2 \rightleftharpoons o\text{H}_2 + H$  kann zum Nachweis und zur Konzentrationsbestimmung von H-Atomen in reagierenden Gasgemischen verwendet werden, falls  $p\text{H}_2$  ohne Störung des Reaktionsverlaufes dem Reaktionsgemenge zugesetzt werden kann. Das Auftreten von H-Atomen wird durch die Zerstörung des  $p\text{H}_2$  angezeigt, während zur Konzentrationsbestimmung die zeitliche Verfolgung der Abnahme der  $p\text{H}_2$ -Konzentration unter definierten Temperaturbedingungen erforderlich ist.

Im Falle der photochemischen Chlorknallgas-Reaktion wurde von GEIB und HARTECK (36) das Auftreten der H-Atome folgendermaßen nachgewiesen: In einem mit einigen Hundert Millimeter  $p\text{H}_2$  gefüllten Kolben wurde unter Schütteln durch eine Kapillare langsam Chlor eingeleitet und gleichzeitig intensiv belichtet, so daß die stationäre Chlorkonzentration im Raummittel des Kolbens außerordentlich niedrig blieb. Das zugeführte Chlor wird durch das Licht in Atome zerlegt, und diese reagieren nach  $\text{Cl} + \text{H}_2 = \text{HCl} + \text{H}$  ab. Die H-Atome, die infolge der geringen  $\text{Cl}_2$ -Konzentration nur sehr selten die Knallgaskette nach  $\text{H} + \text{Cl}_2 = \text{HCl} + \text{Cl}$  fortführen können, wandeln das  $p\text{H}_2$  in das  $g\text{H}_2$  um<sup>1, 2</sup>.

Aus der zeitlichen Abnahme der  $p\text{H}_2$ -Konzentration ergibt sich die stationäre H-Atomkonzentration nach der Formel  $2,3 \log \frac{u_0}{u_t} = k [H] t$ ; mißt man  $t$  in sec,  $[H]$  in mm Hg, so ist bei 20° C  $k = 8$ .

Unter den gewählten Versuchsbedingungen betrug die H-Atomkonzentration  $1 - 5 \cdot 10^{-5}$  mm.

Nach der gleichen Methode wurde von L. FARKAS und P. HARTECK (33) die bei der photochemischen  $\text{NH}_3$ -Zersetzung auftretenden H-Atomkonzentrationen untersucht, da dies wichtige kinetische Daten der Reaktion liefern. Dies ist dadurch ermöglicht, daß auf die

<sup>1</sup> Da die Stoßausbeute der Reaktion  $H + p\text{H}_2 \rightleftharpoons o\text{H}_2 + H$  bei Zimmertemperatur etwa  $3 \cdot 10^{-7}$  beträgt, die Stoßausbeute der Reaktion  $H + \text{Cl}_2 = \text{HCl} + \text{H}$  etwa  $10^{-2}$  [BODENSTEIN: Trans. Farad. Soc. **123**, 413 (1931)], so würden bei der Chlorknallgasreaktion auftretende H-Atome normalerweise keinen merklichen Umsatz des  $p\text{H}_2$  bewirken.

<sup>2</sup> Auch in der Arbeit von F. HABER und F. OPPENHEIMER (42) ist diese Methode angewendet worden, um in einem, bei hohem Druck strömenden „aktivierten“ Wasserstoffgas seinen H-Atomgehalt zu bestimmen.

Quantenausbeute und Kinetik der  $\text{NH}_3$ -Zersetzung der  $\text{pH}_2$ -Zusatz keinen Einfluß hat. Die wichtigsten kinetischen Ergebnisse sind:

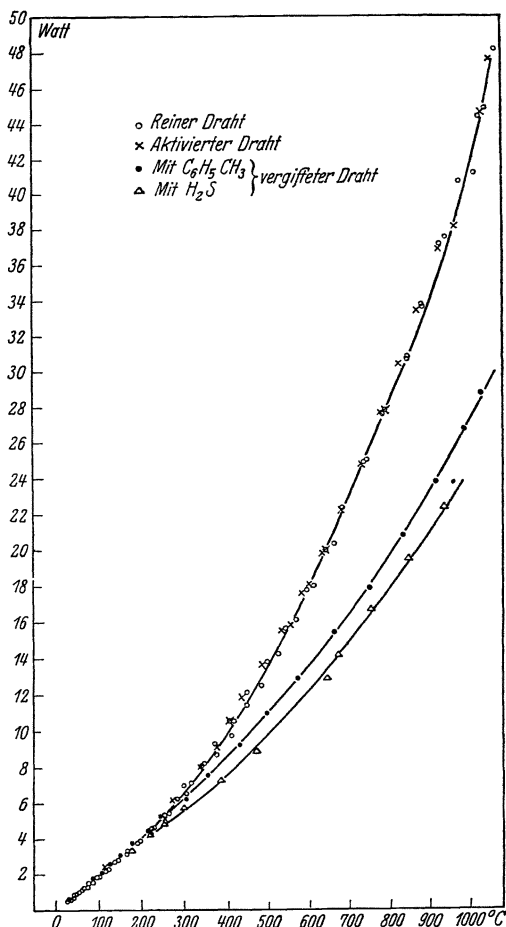
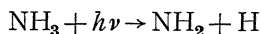
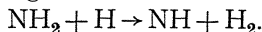


Abb. 25. Temperaturabhängigkeit der Wärmeabgabe von verschiedenen Pt-Drähten.

erstens die Feststellung, daß die photochemische Primärreaktion nach dem Schema



verläuft, zweitens daß die dabei auftretenden H-Atome nicht im Dreierstoß verschwinden, sondern in bimolekularen Reaktionen, die mit großer Stoßausbeute verlaufen. Die einfachste derartige Reaktion ist:



Die sich einstellende H-Atomkonzentration ist demzufolge gering und beträgt bei einer absorbierten Lichtmenge von  $3 \cdot 10^{14}$  Quanten/cm<sup>3</sup> sec:  $5 \cdot 10^{-5}$  mm Hg.

Aus der Temperaturabhängigkeit der  $\text{pH}_2$ -Umwandlung in Gegenwart von  $\text{NH}_3$  ergibt sich eine Aktivierungswärme von 7000 cal, in Übereinstimmung mit der, die von GEIB und HARTECK und A. FARKAS (27, 35) bestimmt wurde. Dies ist ein Zeichen dafür, daß die

Reaktionen, durch die die H-Atome verschwinden, im wesentlichen ohne Aktivierungswärme verlaufen, was auch mit der geringen Temperaturabhängigkeit der  $\text{NH}_3$ -Zersetzung zusammenhängen dürfte.

## 2. Energieaustausch an der Grenzfläche Metall/ $\text{H}_2$ .

Bezüglich des Energieaustausches an der Grenzfläche Metall/ $\text{H}_2$  lieferte die Verwendung des  $\text{pH}_2$  auch wichtige Resultate. Bei der Untersuchung der  $\text{pH}_2$ -Katalyse an elektrisch geheizten Metalldrähten ergab sich nämlich, daß die Wärmeabgabe eines aktiven Drahtes

oberhalb einer gewissen Temperatur wesentlich größer ist, als die eines inaktiven [BONHOEFFER und A. FARKAS (8)]. Die Abb. 25 zeigt das Verhalten verschiedener Pt-Drähte. [Ähnlich liegen die Verhältnisse am Wolfram, A. FARKAS (28), BONHOEFFER und A. FARKAS (9), was auch von H. BLODGETT und LANGMUIR (2) bestätigt werden konnte.] Ein Vergleich mit der Temperaturabhängigkeit der Umwandlungsgeschwindigkeit von  $pH_2$  in  $nH_2$  zeigt, daß dieser Effekt der *Verschiedenheit in der Wärmeabgabe dann merklich wird, wenn die Zahl der umgewandelten Moleküle vergleichbar wird mit der Zahl der auftreffenden*. Da die Umwandlung von  $p_2H$  in diesem Temperaturgebiet auf „aktivierter Adsorption“ beruht und bei dieser sicherlich ein vollständiger Energieaustausch (Akkommodation) stattfindet, ist die kleinere Wärmeabgabe des inaktiven Drahtes durch Fehlen dieser Prozesse bedingt.

Bei Temperaturen unterhalb von  $300^\circ C$  erfolgt der Wärmeaustausch im wesentlichen durch Reflexionsprozesse. In diesem Temperaturgebiet unterscheiden sich die Wärmeabgaben am aktiven und inaktiven Draht nur sehr wenig, obwohl der Akkommodationskoeffizient<sup>1</sup> der Reflexionsprozesse am aktiven und inaktiven Draht natürlich auch nicht exakt gleich sein wird.

Ein Vergleich des Akkommodationskoeffizienten des  $pH_2$  und  $oH_2$  bei tiefer Temperatur trägt einen weiteren Beitrag zur Kenntnis des erwähnten Energieaustausches bei. Nach Versuchen von ROWLEY und BONHOEFFER (63) hat  $pH_2$  einen bis zu 10% geringeren Akkommodationskoeffizienten als  $nH_2$  (s. Abb. 26). Dieses Verhalten beruht auf der *Verschiedenheit der Akkommodationskoeffizienten der Rotations- und Translationsenergie*. Bei Berücksichtigung der Anteile der Rotations- und Translationsenergie an der gesamten übertragenden Energie bei  $pH_2$  und  $oH_2$  lassen sich die Einzelakkommodationskoeffizienten angeben:

$$140^\circ \text{ abs } a_{\text{trans}} = 0,43 \quad a_{\text{rot}} = 0,26$$

$$170^\circ \text{ abs } a_{\text{trans}} = 0,44 \quad a_{\text{rot}} = 0,18$$

Dieses Ergebnis spricht dafür, daß auch in diesem Temperaturgebiet die Akkommodation im wesentlichen durch Reflexionsprozesse

<sup>1</sup> Der von KNUDSEN [Ann. Physik **34**, 593 (1931)] definierte Akkommodationskoeffizient ist gegeben durch  $a = \frac{T_g - T_g'}{T_g - T_f}$ , wobei  $T_g, T_f, T_g'$  die Temperatur der auftreffenden Moleküle, der festen Unterlage und der die Oberfläche verlassenden Moleküle bedeutet. Es wird aus der Wärmeabgabe ( $W$ ) von elektrisch geheizten Drähten berechnet, z. B. gilt für niedrigen Druck  $a = \frac{W}{n \cdot c \Delta T}$ , wo  $n$  die sekundlich auf die Drahtoberfläche treffende Gasmenge in Molen,  $c$  die Molwärme und  $\Delta T$  die Temperaturdifferenz zwischen Draht- und Gefäßwand bedeutet.

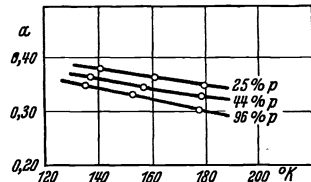


Abb. 26. Akkommodationskoeffizient von  $H_2$  mit verschiedenem  $pH_2$ -Gehalt.

erfolgt, da bei einer Adsorption beide Energieformen sicherlich mit gleicher Wahrscheinlichkeit ausgetauscht werden.

### 3. Bestimmung der Selbstdiffusionskoeffizienten des $H_2$ .

Der Selbstdiffusionskoeffizient des  $H_2$ , den man sonst nur aus den Diffusionskonstanten dreier Diffusionspaare *indirekt* berechnen kann, läßt sich nach P. HARTECK und W. SCHMIDT (45) durch Untersuchung der Diffusion von  $pH_2$  in  $nH_2$  genauer bestimmen. Dies hat insofern eine Bedeutung, da hierdurch die Möglichkeit gegeben wird, auf Grund der kinetischen Beziehung  $D = f \frac{\eta}{\rho}$  ( $\eta$  = Viskositätskoeffizient,  $\rho$  = Dichte) den Zahlenfaktor  $f$ , der von dem zwischen den Molekülen herrschenden Kraftgesetz abhängt, zu ermitteln. (Theoretisch ist beim Kraftgesetz  $kr^{-s}$  für elastische Kugeln bei  $s = \infty$ ,  $f = 1,2$ , bei  $s = 5$ ,  $f = 1,55$ .)

Der Selbstdiffusionskoeffizient wurde nach zwei Methoden bestimmt. Einmal wurden bei  $20^0$  C zwei gleich lange, durch Hähne absperrbare Präzisionsrohre mit  $pH_2$  und  $nH_2$  gefüllt und die Konzentrationsänderung des  $pH_2$  nach Öffnen des Verbindungshahnes nach einer gewissen Zeit bestimmt. Im zweiten Falle wurde die HERZSche Rückdiffusionsmethode verwendet<sup>1</sup>, die darauf beruht, daß einem Gasstrom eine andere Gasart zugesetzt wird und die hierdurch bedingte Konzentrationsänderung an einer bestimmten Stelle stromaufwärts gemessen wird. Diese Methode liefert zwar wegen der Unsicherheit der Randbedingungen weniger genaue Werte als die erstere, erlaubt aber eine weitgehende Variation der Versuchstemperatur. Die Tabelle 24 vereinigt die erhaltenen Resultate.

Tabelle 25. Diffusionskonstante des  $H_2$  bei verschiedenen Temperaturen.

Methode	$T$	$D$	$f$
Indirekt . . .	$273^0$	1,26—1,34	1,34—1,43
Rohr . . . . .	$273^0$	$1,28_5 \pm 0,0025$	1,37
Rückdiffusion .	$273^0$	1,28 (Eichung)	1,37
	$85^0$	0,172	1,32
	$20,4^0$	0,00816	1,28

Bei  $T = 273^0$  und  $f = 1,37$  folgt für  $s = 15$ .

#### Literaturverzeichnis.

1. BEUTLER, H.: Z. Physik **50**, 581 (1928).
2. BLODGETT, K. B.: u. J. LANGMUIR: Phys. Rev. **40**, 78 (1932).
3. BONHOEFFER, K. F. u. P. HARTECK: Naturwiss. **17**, 182 (1929).
4. — — Sitzgsber. Preuß. Akad. Wiss., Berlin **1929**, 103.

<sup>1</sup> HERZ, P.: Z. Physik **19**, 35 (1923).

5. BONHOEFFER, K. F. u. P. HARTECK: Z. physik. Chem. (B) **4**, 113 (1929).
6. — — Ebenda (B) **5**, 292 (1929).
7. — — Z. Elektrochem. **35**, 621 (1929).
8. — u. A. FARKAS: Z. physik. Chem. (B) **12**, 231 (1921).
9. — — Trans. Faraday Soc. **28**, 242 u. 561 (1932).
10. — — u. K. W. RUMMEL: Z. physik. Chem. (B) **21**, 225 (1933).
11. — u. K. W. RUMMEL: Z. der Kälteind. im Druck.
12. CLUSIUS, K. u. K. HILLER: Z. physik. Chem. (B) **4**, 158 (1929).
13. CREMER, E. u. M. POLANYI: Ebenda (B) **21**, 459 (1933).
14. CUTHBERTSON, C. u. M.: Proc. Roy. Soc., Lond. **139**, 517 (1933).
15. DÄUMICHEN, S.: Z. Physik **62**, 414 (1930).
16. DENNISON, P. M.: Proc. Roy. Soc., Lond. **115**, 483 (1927).
17. ELBE, G. v. u. F. SIMON: Z. physik. Chem. (B) **6**, 79 (1930).
- 17a. ESTERMANN, E., R. FRISCH u. O. STERN: Nature **132**, 169 (1933).
- 17b. — u. O. STERN: Z. Physik. **85**, 17 (1933).
18. EUCKEN, A.: Sitzgsber. Preuß. Akad. Wiss., Berlin **1912**, 41.
19. — Naturwiss. **17**, 182 (1929).
20. — u. K. HILLER: Z. physik. Chem. (B) **4**, 142 (1929).
21. — — Physik. Z. **30**, 818 (1929).
22. — — Ebenda **31**, 316 (1930).
23. EYRING, H. u. M. POLANYI: Naturwiss. **18**, 914 (1930).
24. — — Z. physik. Chem. (B) **12**, 279 (1931).
25. FAJANS, E. u. A. FARKAS: Noch unveröffentlichte Versuche.
26. FARKAS, A.: Z. Elektrochem. **36**, 782 (1930).
27. — Z. physik. Chem. (B) **10**, 419 (1930).
28. — Ebenda (B) **14**, 371 (1931).
29. — u. K. F. BONHOEFFER: Ebenda BODENSTEIN-Festband 1931.
30. — Ebenda (B) **23** im Druck (1933).
31. FARKAS, L. u. H. SACHSE: Sitzgsber. Preuß. Akad. Wiss., Berlin **1933**, 268.
32. — — Z. physik. Chem. (B) **23** im Druck (1933).
- 32a. — — Z. physik. Chem. (B) **23** im Druck.
33. — u. F. HARTECK: Ebenda (B). Erscheint demnächst.
34. FRISCH, R. u. O. STERN: Leipzig. Vorträge 1933.
- 34a. — — Z. Physik. **85**, 4 (1933).
35. GEIB, K. H. u. P. HARTECK: Z. physik. Chem. BODENSTEIN-Festband, S. 849. 1931.
36. — — Ebenda (B) **15**, 116 (1931).
37. GIAUQUE, W. F. u. H. L. JOHNSTON: J. Amer. chem. Soc. **50**, 3221 (1928).
38. — — Physic. Rev. **36** (1930).
39. — J. Amer. Chem. Soc. **52**, 4808 (1930).
40. — Ebenda **52**, 4816 (1930).
41. GIBSON, G. E. u. W. HEITLER: Z. Physik **49**, 465 (1928).
42. HABER, F. u. F. OPPENHEIMER: Z. physik. Chem. (B) **16**, 443 (1932).
43. HALL, H. u. J. R. OPPENHEIMER: Physic. Rev. **35**, 132 (1930).
44. HARKNESS, R. W. u. W. E. DEMING: J. Amer. chem. Soc. **54**, 2850 (1932).
45. HARTECK, P. u. H. W. SCHMIDT: Z. physik. Chem. (B) **21**, 447 (1933).
46. HEISENBERG, W.: Z. Physik **38**, 41 (1926).
47. — Ebenda **41**, 239 (1927).
48. HEITLER, W. u. G. HERZBERG: Naturwiss. **17**, 673 (1929).
49. HORI, T.: Z. Physik **44**, 834 (1927).
50. HUND, F.: Ebenda **42**, 93 (1927).
51. KAPUCZINSKI, W. u. I. G. EYMERS: Proc. Roy. Soc. **122**, 58 (1928), Lond.
52. KECSOM, W. H., A. BIJL u. VAN DER HORST: Königl. Akad. Wiss. Amsterd. **34**, 1223 (1932).
53. MACLENNAN, J. C. and J. H. MACLEOD: Nature, Lond. **123**, 160 (1929).
54. LONDON, F.: SOMMERFELD-Festschrift, S. 104. Leipzig: S. Hirzel 1929.

55. LUDLOFF: *Physik. Z.* **31**, 362 (1930).
56. MECKE, R.: *Ebenda* **25**, 579 (1924).
57. — *Z. Physik* **31**, 709 (1925).
58. MEISSNER, W. u. K. STEINER: *Ebenda* **79**, 601 (1932).
59. PAULING, L.: *Physic. Rev.* **36**, 473 (1930).
60. PELZER, H. u. E. WIGNER: *Z. physik. Chem. (B)* **15**, 445 (1932).
61. POLANYI, M.: *Atomic Reactions*. London 1932.
62. RASETTI, R.: *Proc. Nat. Akad. Amer.* **15**, 515 (1929).
63. ROWLEY, H. H. u. K. F. BONHOEFFER: *Z. physik. Chem. (B)* **21**, 84 (1933).
64. RUMMEL, K. W.: *Diss. Frankfurt* 1933.
65. SENFTLEBEN, H.: *Z. physik. Chem. (B)* **4**, 169 (1929).
66. SIMON, F.: *Z. Physik.* **15**, 307 (1923).
67. — u. LANGE: *Ebenda* **15**, 312 (1923).
68. — K. MENDELSSOHN u. M. RUHEMANN: *Naturwiss.* **18**, 34 (1930).
69. — — — *Z. physik. Chem. (B)* **15**, 121 (1931).
70. — *Erg. exakt. Naturwiss.* **9** (1930).
71. TAYLOR, H. S.: *J. Amer. Soc.* **53**, 578 (1931).
72. — u. A. SHERMAN: *Ebenda* **53**, 1614 (1931).
73. — — *Trans. Faraday Soc.* **28**, 247 (1932).
- 73a. TAYLOR, H. S. u. H. DIAMOND: *J. Amer. chem. Soc.* **55**, 2614 (1933).
74. WIGNER, E. u. E. E. WITMER: *Z. Physik.* **51**, 859 (1928).
75. — *Z. physik. Chem. (B)* **4**, 126 (1929).
76. — *Ungar. Akad. im Druck*.
77. — *Nachr. Göttinger Ges.* 1927, S. 375.
78. — *Z. physik. Chem. (B)* **19**, 203 (1932).
97. — *Ebenda (B)* **23** im Druck (1933).

# Kristallstruktur der Silikate<sup>1</sup>.

Von E. SCHIEBOLD, Leipzig.

Mit 27 Abbildungen.

## Inhaltsverzeichnis des zweiten Teiles<sup>2</sup>.

	Seite
Einleitung . . . . .	221
VIII. Silikate mit dreidimensional verknüpften Tetraedergruppen (Räumliche Tetraederverbände) . . . . .	222
a) Allgemeines . . . . .	222
b) Hexagonale bzw. pseudo-hexagonale Tetraedergerüste . . . . .	224
α) Systemsymmetrische Tetraedergerüste (mit geschlossenen Sechseringen) 225	
1. Tridymit. 2. Nephelin. 3. Kaliophililit. 4. Nepheline mit seltenen Erden. 5. Beryll und Cordierit . . . . .	231
β) Schraubentetraedergerüste (mit nicht geschlossenen Sechseringen) . . . . .	233
1. α- und β-Quarz . . . . .	233
γ) Einlagerungs-Tetraedergerüste . . . . .	234
1. Cancrinit- und Davynggruppe . . . . .	234
c) Kubische bzw. pseudokubische Tetraedergerüste . . . . .	238
α) Systemsymmetrische Tetraedergerüste . . . . .	238
1. α-Cristobalit. 2. α-Carnegieit . . . . .	239
β) Einlagerungs-Tetraedergerüste . . . . .	240
1. Sodalithgruppe. 2. Helvingruppe . . . . .	240
d) Tetragonale bzw. pseudotetragonale Tetraedergerüste . . . . .	245
α) Systemsymmetrische Tetraedergerüste . . . . .	246
1. Feldspatgruppe. 2. Danburitgruppe . . . . .	255
β) Einlagerungs-Tetraedergerüste . . . . .	258
1. Skapolithgruppe . . . . .	258
γ) Gleitspiegel- bzw. Schraubentetraedergerüste . . . . .	261
1. Natrolithgruppe. 2. Thomsonitgruppe . . . . .	262
3. Analcimgruppe . . . . .	270
IX. Tabellarische Übersicht über die bisher bekannten Silikatstrukturen nebst Erläuterungen . . . . .	272
X. Allgemeine Beziehungen zwischen Struktur und Eigenschaften bei Silikaten 276	
a) Mechanische Eigenschaften . . . . .	276
1. Härte und Festigkeit. 2. Spaltbarkeit.	
b) Morphologische Eigenschaften . . . . .	281
c) Optische Eigenschaften . . . . .	281
XI. Schlußbemerkung zum 2. Teil . . . . .	286
Tabelle 4 nebst Erläuterungen . . . . .	288
Literaturverzeichnis zum 2. Teil . . . . .	294
Berichtigungen zum 1. Teil . . . . .	296

<sup>1</sup> Mitt. a. d. Inst. f. Min. u. Petr. d. Univ. Leipzig, N. F. Nr. 340.

<sup>2</sup> Der vorliegende Artikel bildet die Fortsetzung eines Berichtes über die Kristallstruktur der Silikate, den der Verf. im vorigen Bande der „Ergebnisse“ veröffentlicht hat, und der aus Platzgründen zurückgestellt werden mußte. Zur Vereinfachung der Rückverweisungen auf den 1. Teil wurden die Abschnittsziffern, die Abbildungen und Tabellen, sowie das Inhaltsverzeichnis fortlaufend weiter nummeriert, so daß beide Teile zusammen ein einheitliches Ganzes bilden.

### Inhaltsverzeichnis des ersten Teiles. Band XI.

I. Einleitung . . . . .	354
II. Koordinationspolyeder, Grenzquotienten und PAULINGSches Prinzip . . . . .	356
III. Silikate mit isolierten $[SiO_4]$ -Tetraedergruppen (Inseltetraedergitter) . . . . .	367
a) Allgemeine struktur-chemische Betrachtungen . . . . .	367
b) Orthosilikate mit hexagonaler bzw. pseudohexagonaler Packung . . . . .	370
1. Phenacitgruppe. 2. Olivingruppe.	
c) Pseudohexagonale Einlagerungsstrukturen . . . . .	372
1. Humitgruppe.	
d) Kubische bzw. pseudokubische Packungen. . . . .	372
1. Cyanit. 2. Titanit. 3. Granatgruppe. 4. Zirkongruppe. 5. Eulytin.	
e) Pseudokubische Einlagerungsstrukturen . . . . .	376
1. Staurolith.	
f) Gemischt pseudokubische bzw. pseudohexagonale Einlagerungsstrukturen . . . . .	377
1. Topas.	
g) Tetragonale bzw. pseudotetragonale Strukturen . . . . .	378
1. Sillimanit. 2. Andalusit.	
h) Tetragonale bzw. pseudotetragonale Einlagerungsstrukturen . . . . .	379
1. Vesuvian.	
IV. Silikate mit begrenzter Zahl verbundener $[SiO_4]$ -Tetraeder . . . . .	381
a) Typus $[Si_2O_7]^{-6}$ . 1. Thortveitit . . . . .	381
b) Typus $[Si_3O_9]^{-6}$ . 1. Benitoit. . . . .	381
c) Typus $[Si_6O_{18}]^{-12}$ . 1. Beryll . . . . .	383
V. Silikate mit ketten- und bandförmig verknüpften $[SiO_4]$ -Tetraedern . . . . .	383
a) Pyroxen (Augit) . . . . .	383
1. Reihe der monoklinen Pyroxene. 2. Reihe der rhombischen Pyroxene.	
3. Reihe der triklinen Pyroxene.	
b) Amphibol (Hornblende) . . . . .	387
1. Reihe der monoklinen Amphibole . . . . .	387
$\alpha$ ) Tonerde- und alkalifreie bzw. -arme Amphibole . . . . .	390
$\beta$ ) Tonerde- bzw. $Fe_2O_3$ -reiche und alkaliarne Amphibole . . . . .	391
$\gamma$ ) Tonerde- bzw. $Fe_2O_3$ -reiche und alkalireiche Amphibole . . . . .	393
2. Reihe der rhombischen Amphibole . . . . .	396
3. Reihe der triklinen Amphibole . . . . .	399
VI. Silikate mit netzartig verknüpften $[SiO_4]$ -Tetraedern (Schichtengitter) . . . . .	399
a) Reihe der pseudohexagonalen Schichtengitter . . . . .	399
1. Beziehungen zu den Ketten- und Bandgittern . . . . .	399
2. Allgemeines über die Struktur der Glimmer bzw. -ähnlichen Mineralien . . . . .	401
3. Talk- und Pyrophyllitreihe . . . . .	405
4. Gruppe der eigentlichen Glimmer . . . . .	405
5. Gruppe der Sprödglimmer (Chloritoide) . . . . .	407
6. Gruppe der Chlorite . . . . .	408
7. Kaolinreihe . . . . .	411
8. Serpentinreihe . . . . .	412
b) Reihe der tetragonalen bzw. pseudotetragonalen Schichtengitter . . . . .	417
1. Apophyllit . . . . .	417
2. Melilithgruppe . . . . .	419
VII. Schlußbemerkung zum ersten Teil . . . . .	421
Tabellen 1—3 nebst Erläuterungen. . . . .	422
Literaturverzeichnis zum ersten Teil . . . . .	430



## Zweiter Teil.

### Einleitung.

Die nachstehend beschriebenen Silikate mit dreidimensional verknüpften Tetraedergruppen gehören zu dem wichtigsten Typ der gesteinsbildenden Silikate. Sie stellen energetisch außerordentlich stabile Bautypen dar und sind strukturell durch einen relativ hohen Symmetriegrad der Nachbarschaftsbilder der einzelnen Bauteilchen ausgezeichnet, was sich morphologisch sehr häufig in der Annäherung an hochsymmetrische (kubische, tetragonale, hexagonale) Kristallformen ausdrückt<sup>1</sup>.

Es wird im folgenden versucht, eine Systematik dieser Strukturtypen mit Hilfe stereochemischer Betrachtungen aufzustellen, um die bisher fast ausschließlich vorgenommene Klassifikation nach rein chemischen Gesichtspunkten zu ergänzen. Es sei aber gleich von vornherein bemerkt, daß eine derartige Systematik noch zahlreiche Lücken aufweist, da die Zahl der röntgenmäßig befriedigend erforschten Strukturen dieser Gattung trotz vieler wichtiger Untersuchungen, die hauptsächlich von W. L. BRAGG und seiner Schule ausgeführt worden sind, auch heute noch relativ klein ist. Naturgemäß häufen sich die Schwierigkeiten einer rein röntgenographischen Strukturbestimmung mit der Zahl der festzulegenden Parameter gerade bei den genannten Strukturen, infolge der komplexen chemischen Zusammensetzung, der Größe der Elementarzellen und der meist sehr niedrigen „wahren Symmetrie“. Die Raumgruppenbestimmung wird dadurch häufig unsicher, so daß die Verteilung der Atome über die möglichen Punktlagen nicht in der üblichen Weise durchführbar ist (vgl. S. 252).

Der vorliegende zweite Teil des Berichtes behandelt im Abschnitt VIII die Silikate mit dreidimensional verknüpften Tetraedergruppen. Abschnitt IX enthält eine tabellarische Zusammenstellung über die bisher vollständig bekannten Silikatstrukturen. Im letzten Abschnitt X werden die Ergebnisse der bisherigen Strukturbestimmungen zusammengefaßt und daraus einige allgemeine Beziehungen zwischen Struktur und Eigenschaften von Silikaten abgeleitet. Im gegenwärtigen Zeitpunkt erscheint eine quantitative Theorie dieser kristallphysikalischen und kristallchemischen Zusammenhänge, wie sie bei einfachen Strukturen schon weitgehend ausgearbeitet ist (M. BORN, EWALD, PAULING, HUND), noch verfrüht; es wurden daher vorläufig nur mehr qualitative Gesichtspunkte in den Vordergrund gestellt.

<sup>1</sup> In der Folge als „pseudokubisch, pseudotetragonal und pseudohexagonal“ bezeichnet.

Bezüglich der Abgrenzung des Stoffes sei bemerkt, daß der vorliegende Bericht natürlich keinen Ersatz für die Originalliteratur darstellen kann, wenn auch durch die Beigabe zahlreicher Abbildungen und Projektionen angestrebt wurde, die Bauzusammenhänge ohne die genauen Koordinatenangaben anschaulich zu machen. Ferner konnte bei der Beschreibung der einzelnen Silikate im wesentlichen nur auf die Arbeiten eingegangen werden, die eine möglichst vollständige Strukturbestimmung enthalten, so daß eine erschöpfende Aufzählung aller sich auf den betreffenden Gegenstand beziehenden röntgenographischen Arbeiten, wie sie z. B. im Strukturbericht durchgeführt wurde, unterbleiben mußte, ohne daß damit ein negatives Werturteil ausgesprochen werden soll.

Schließlich beschränkt sich der vorliegende Bericht auf die gesteinsbildenden, kristallisierten Silikate, so daß die Kristallstruktur synthetischer Silikate, die als Komponenten keramischer Massen und Gläser praktisch wichtig sind, hier nicht mit behandelt werden konnte. [Diesbezüglich sei hier auf die zusammenfassende Darstellung von W. EITEL (9) verwiesen.]

## VIII. Silikate mit drei dimensional verknüpften Tetraedergruppen (Räumliche Tetraedergerüste).

### a) Allgemeines.

Räumliche (dreidimensionale und dreifach periodische, homogene) Netzwerke von Tetraedern lassen sich nach dem Vorhergehenden auf zwei Weisen ableiten (vgl. S. 363 f., I. Teil):

a) Durch Verknüpfung von Tetraedernetzen (d. h. in zwei Richtungen periodischer Tetraederverbände) an den freien Tetraederecken in einer dritten nicht komplanaren Richtung (z. B. Netzebenennormale). Die Netze können sowohl eben wie auch gewellt oder geknickt sein.

b) Durch Verknüpfung von Tetraederketten- bzw. Bändern (d. h. in einer Richtung periodischer Tetraederverbände) an den freien Tetraederecken in zwei nicht mit der Kettenrichtung komplanaren Richtungen (z. B. senkrecht zur ausgezeichneten Achse). Die Ketten und Bänder können sowohl gerade als auch schraubenartig oder schlauchartig angeordnet sein.

In gewissen Fällen können auch beide Erzeugungsarten des dreidimensional-periodischen Fachwerkes gleichzeitig ausführbar sein, dann läßt das Gitter sowohl die Zusammenfassung der verbundenen Tetraeder zu Netzen wie zu Ketten zu und es ist willkürlich eine oder die andere Erzeugung zu bevorzugen<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Ganz entsprechend wie ein dreidimensionales Punktgitter eine Unterteilung in Netzebenen (zweidimensionale Punktnetze) und Gittergeraden (eindimensionale Punktnetze) zuläßt.

Obleich der Endeffekt bei einem und demselben Gitter der gleiche ist, läßt sich doch häufig die Art der Herleitung nachträglich erkennen, indem die Packung der Atome nach Netzen oder Ketten dichter erscheint.

Ganz entsprechend wie nach den morphologischen und physikalischen Eigenschaften der Kristalle nach MALLARD, FEDOROW, NIGGLI, BECKENKAMP u. a. hinsichtlich der Symmetrie gewisse Grundtypen auftreten, aus denen sich die übrigen Typen durch affine Verzerrung herleiten lassen, so können wir auch die Gitterstrukturen der hierher gehörigen Silikate auf den kubischen (bzw. hypokubischen), den hexagonalen (bzw. pseudohexagonalen) und den tetragonalen (bzw. pseudotetragonalen) Bautypus zurückführen.

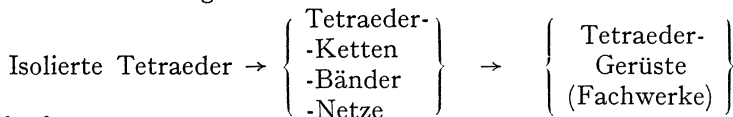
Während bei den typischen Schichten- und Fädengittern, die im Abschnitt Vu. VI besprochen wurden, naturgemäß nur die hexagonalen oder tetragonalen Grundtypen bzw. ihre Verzerrungen (pseudohexagonal und pseudotetragonal) auftraten, sind bei den räumlichen Fachwerken von  $SiO_4$ -Tetraedern — ähnlich wie bei den Gittern mit vollkommen isolierten Tetraedern — auch kubische bzw. pseudo-kubische Baupläne möglich.

Diese Einteilung nach den Grundtypen, welche sich schon in den vorhergehenden Erörterungen als zweckmäßig erwies, ermöglicht auch eine auf der Kristallstruktur beruhende natürliche Systematik der räumlichen Netzwerkitter (vgl. Tabelle 4, am Schluß).

Dabei ist zu beachten, daß in diesem Falle, wo alle  $SiO_4$ -Tetraeder an den Ecken miteinander verkettet sind, das Verhältnis Sauerstoff-Silizium seinen kleinsten für gitterhafte Strukturen möglichen Wert 2 : 1 erreicht. Zuerst hat wohl F. MACHATSCHKI (32) auf die räumliche Verknüpfung tetraedrischer  $SiO_4$ - und  $AlO_4$ -Baugruppen hingewiesen und sie in Analogie zu der Quarzstruktur gebracht. Besonders eingehend haben P. NIGGLI und E. BRANDENBERGER (14b) die kristall-stereochemischen Fragen derartiger gitterhafter Strukturpläne behandelt und ihre kinetische Bedeutung als bevorzugtes Bauprinzip gesteinsbildender Silikate nachgewiesen (vgl. S. 30). Es existieren bereits vielversprechende Anfänge einer systematischen Herleitung der möglichen Strukturtypen vom Typus  $AB_2$ , die symmetriemäßig vor anderen ausgezeichnet sind, wodurch in ähnlicher Weise wie bei einfacheren Bautypen Rückschlüsse auf die Auswahlprinzipien und Gitterkräfte möglich sind (P. NIGGLI und E. BRANDENBERGER 14a). Hierzu sind auch die wichtigen Arbeiten von F. LAVES (46) über die geometrischen Verknüpfungsmöglichkeiten regulärer Tetraeder sowie von E. HEESCH und F. LAVES (141) über sog. „dünne Kugelpackungen“ zu rechnen, bei denen das Problem der Tetraederpackungen eine spezielle Teilaufgabe darstellt.

## Hexagonale bzw. pseudo-hexagonale räumliche Netzwerke vom Typus $AB_2$ .

Es seien im folgenden zuerst die auf den hexagonalen und tetragonalen Grundtypus bezüglich Tetraederfachwerke besprochen, da ihre Herleitung aus Netzen oder Ketten relativ einfach ist und dem in vorliegender Übersicht eingeschlagenen Verfahren der Einteilung am besten entspricht. Darnach stellen sich die Netzwerke als Endzustand eines Kondensations- (bzw. Polymerisations-) Prozesses dar, der in der Richtung



verläuft.

### b) Hexagonale bzw. pseudo-hexagonale Tetraedergerüste.

Diesen räumlichen Tetraederverbänden liegen entweder geschlossene oder offene Ringe aus je sechs verknüpften  $SiO_4$ - bzw.  $AlO_4$ -Tetraedern als Bauelemente zugrunde. Im ersten Falle sind Punktsymmetrieelemente

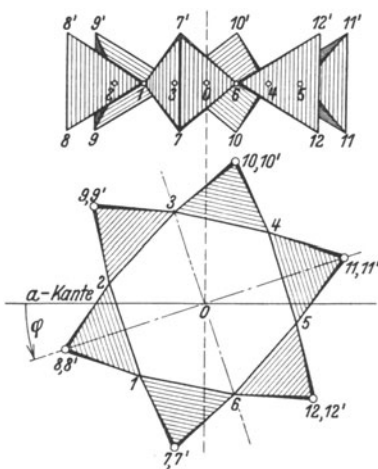


Abb. 34a. Horizontal- und Vertikalprojektion eines geschlossenen Sechseringes  $[Si_6O_{18}]$  z. B. im Beryll.

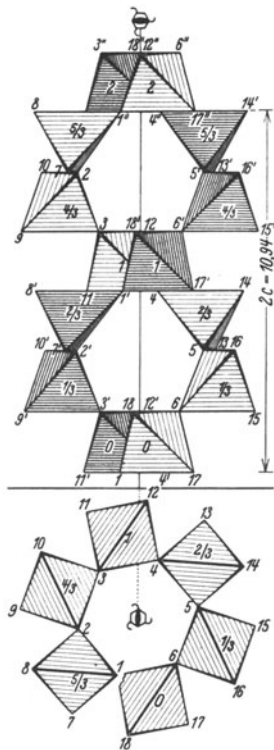


Abb. 34b. Horizontal- und Vertikalprojektion eines nicht geschlossenen Sechseringes. Doppelgängige Schraubenstruktur z. B. im  $\alpha$ -Quarz. Die Zahlen  $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{2}{3}$  usw. bedeuten die Höhe in Bruchteilen von  $c = 5,47 \text{ \AA}$ .

(Drehachsen, Spiegel- bzw. Drehspiegelebenen oder Symmetriezentren) vorhanden, so daß die freie Ecke des fünften mit der entsprechenden des Ausgangstetraeders verbunden wird, wie z. B. in Abb. 3 a und 34 a.

Im anderen Falle sind nur Schraubenachsen oder Gleitspiegelebenen vorhanden, so daß die Ringe nicht geschlossen sind, und in einer Richtung unbegrenzte Ketten bzw. Spiralen entstehen (vgl. Abb. 34b). Werden die noch freien Tetraederecken der Ringe, Ketten oder Spiralen in passender Weise miteinander verknüpft, so entstehen räumliche Netzwerke, die im ersten Falle deutlich die Herleitung aus pseudo-hexagonalen Netzen, im zweiten Falle aus pseudo-hexagonalen Ketten erkennen lassen. Nach dem obigen kann als Prototyp der ersten Gruppe das Gitter von Tridymit [ $Si_4O_8$ ] angesehen werden, für die zweite Gruppe das Gitter von  $\beta$ - und  $\alpha$ -Quarz [ $Si_3O_6$ ] (vgl. S. 233)<sup>1</sup>.

Ein Teil der  $Si^{+4}$ -Ionen, und zwar maximal gerade die Hälfte, kann isomorph durch  $Al^{+3}$ -Ionen ersetzt werden (vgl. S. 357/58, I. Teil). Man erhält im ersten Falle Gitter vom Typus  $Z$  [ $AlSi_3O_8$ ] bzw.  $Z_2[Al_2Si_2O_8]$  oder  $X$  [ $Al_2Si_2O_8$ ], wobei  $Z$  ein einwertiges Kation ( $K$ ,  $Na$  usw.),  $X$  ein zweiwertiges Kation ( $Ca$ ,  $Ba$  usw.) ist. Im zweiten Falle resultiert nur ein chemischer Typus von der Zusammensetzung  $Z[AlSi_2O_6]$ , gleiche Dimensionen vorausgesetzt.

### a) Systemsymmetrische Tetraederstrukturen mit geschlossenen Sechseringen.

#### 1. Tridymit [ $SiO_2$ ].

Tridymit existiert in drei polymorphen enantiotropen Modifikationen:  $\gamma$ -Tridymit  $\rightleftharpoons$   $\beta$ -Tridymit  $\rightleftharpoons$   $\alpha$ -Tridymit<sup>2</sup>. Bisher ist nur die hexagonale  $\alpha$ -Modifikation strukturell vollständig bestimmt worden (R. E. GIBBS 49). Die Raumgruppe ist  $D_{3h}^4$  oder  $D_{6h}^4$ , im letzteren Falle sind die [ $SiO_4$ ]-Tetraeder genau regulär. Die Verknüpfung der Tetraeder ist in Abb. 35 wiedergegeben, jedes  $O$ -Ion ist zwei Tetraedern gemeinsam, wobei der Winkel  $Si-O-Si$  gleich  $180^\circ$  ist. Der Abstand  $Si-O$  beträgt  $1,54 \text{ \AA}$  (C 10-Typ). (Über den Vergleich mit den anderen  $SiO_2$ -Modifikationen s. S. 233.)

#### 2. Nephelin ( $NaAlSiO_4$ ).

Die einfachste Struktur dieser Art, die sich aus der Tridymitstruktur herleiten läßt, ist vom Typus des Nephelins (vgl. E. SCHIEBOLD 155). Die Gitterkonstanten und die Zahl der Moleküle in der Elementarzelle und Raumgruppe ( $C_6^2$ ) wurden von GOTTFRIED (142) sowie GOSSNER (144) bestimmt, letzterer bevorzugt aber  $C_{2h}^6$  an Stelle von  $C_6^2$ .

<sup>1</sup> Hier wie in den folgenden Abbildungen sind die [ $SiO_4$ ]- bzw. [ $AlO_4$ ]-Tetraeder wieder als hervorgehobene Baugruppen gezeichnet (vgl. Anm. 1, S. 371 im I. Teil).

<sup>2</sup> Hierbei ist, wie in der mineralogischen Literatur üblich, als  $\alpha$ -Modifikation die jeweils bei der höchsten Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes stabile Kristallphase bezeichnet, es folgen mit fallenden Temperaturgebieten die  $\beta$ -,  $\gamma$ - usw. Modifikationen (vgl. BOCKE-EITEL 226). Diese Bezeichnung steht im Gegensatz zu der in der Metallographie und auch im Strukturbericht (18) gebräuchlichen, hat aber den Vorzug der absoluten Eindeutigkeit.

Später deckten E. SCHIEBOLD und POWELL (43, 43a) die Beziehungen zum Tridymit auf. Als Raumgruppe ergab sich in Übereinstimmung mit GOTTFRIED  $C_6^6$  mit 8 Molekülen  $NaAlSiO_4$  im Elementarkörper. Die Schichtlinienaufnahmen zeigten eine Pseudoidentitätsperiode ( $a_0 = 5,05 \text{ \AA}$ ) in der gleichen Größe wie beim Tridymit ( $a_0 = 5,03 \text{ \AA}$ )<sup>1</sup>.

Nephelin	Tridymit
$a_0 = 10,1 \text{ \AA}$	$2 a_0 = 10,06 \text{ \AA}$
$c_0 = 8,51 \text{ \AA}$	$c_0 = 8,42 \text{ \AA}$
$Na_8 [Al_8Si_8O_{32}]$	$[Si_{16}O_{32}]$
im Elementarkörper	im Elementarkörper

Die Verdopplung der  $a_0$ -Achse hängt wahrscheinlich mit dem Ersatz der Hälfte der  $Si^{+4}$ -Ionen durch  $Al^{+3}$  zusammen. Gleichzeitig

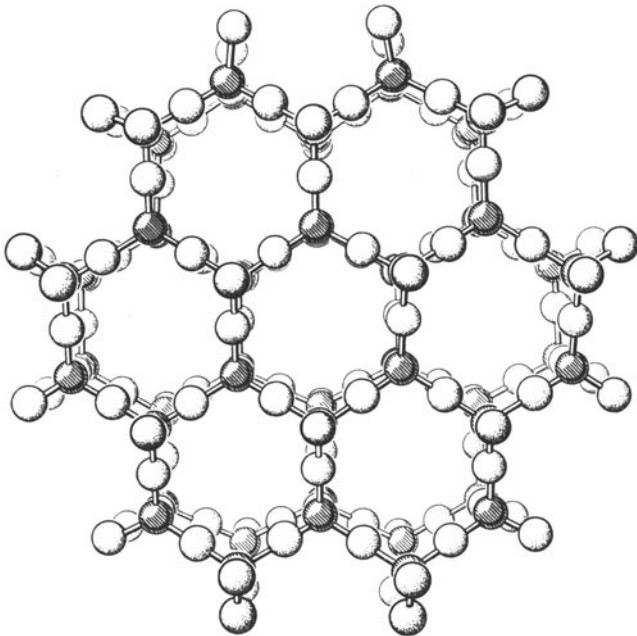


Abb. 35. Lage der Sechseringe im  $\alpha$ -Tridymit bei Betrachtung in Richtung der hexagonalen Achse. (Photographie eines Modells, schematisch.)

wird dadurch die Raumgruppensymmetrie von  $D_{6h}^4$  (Tridymit) auf die Symmetrie von  $C_6^6$  erniedrigt. Die Struktur ist polar in Richtung der  $c$ -Achse, was mit dem Ätzverhalten (145) und Auftreten von Pyrosowie Piezoelektrizität (146) in Einklang steht. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen später F. A. BANNISTER und M. H. HEY (147), in einer ausführlichen Arbeit über die chemischen, optischen und röntgeno-

<sup>1</sup> Die Kante  $a$  entspricht gerade der vierfachen Kante (2,5) eines  $(Si, Al)O_4$ -Tetraeders ( $4 \cdot 2,5 = 10,0 \text{ \AA}$ ); die Kante  $c$  der vierfachen Tetraederhöhe ( $4 \cdot 2,12 = 8,48 \text{ \AA}$ ).

graphischen Verhältnisse von Nephelin und Kaliophilit ( $KAlSiO_4$ ). Neuerdings wurde vom Verfasser gemeinsam mit POWELL die vollständige Strukturbestimmung des Nephelins in Angriff genommen (147b). Eine Projektion der noch nicht in allen Einzelheiten festgelegten Atomanordnung ist in der Abb. 36 wiedergegeben. Es treten zum Teil erhebliche Verzerrungen der Tetraeder aus der idealen

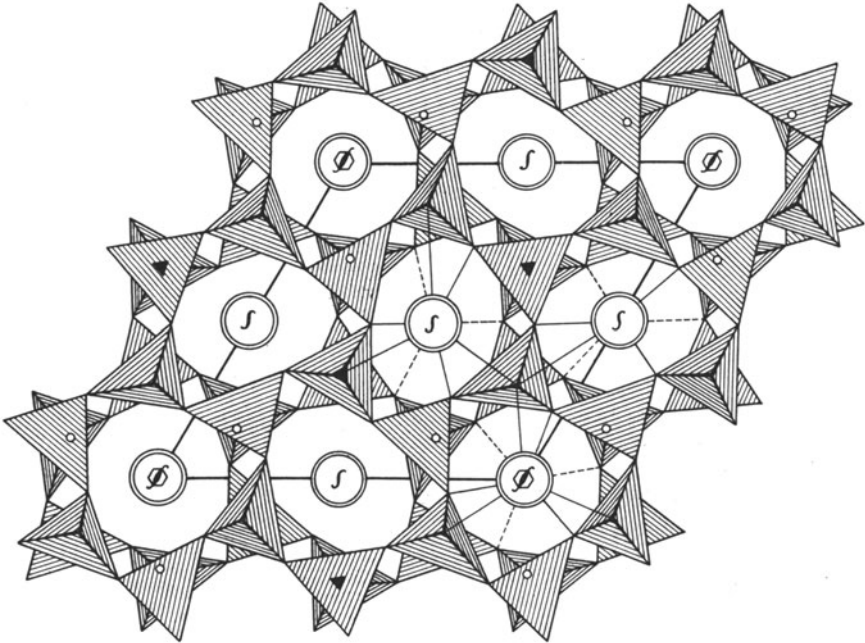


Abb. 36. Projektion einer wahrscheinlichen Nephelinstruktur auf die hexagonale Basisfläche. Die Tetraeder sind abwechselnd mit der Spitze nach oben und unten gerichtet; die Brückensauerstoffatome sind bei vertikal übereinanderliegenden Tetraedern durch kleine Kreise bezeichnet. Große Doppelringe stellen je zwei übereinanderliegende  $Na$ -Ionen bzw. je ein  $Ca$ -Ion dar. (Bezeichnung der Achsensymbole wie bei E. SCHIEBOLD, 155b.)

Lage im Tridymit durch Ersatz der  $Si^{+4}$ - durch  $Al^{+3}$ -Ionen und den Einbau der  $Na^+$ -Ionen auf. Letztere liegen in den Hohlräumen des tetraedrischen Gerüsts, so daß die beim Ersatz von  $Si^{+4}$ - durch  $Al^{+3}$ -freiwerdenden negativen Ladungen der  $O^{-2}$ -Ionen abgesättigt werden. Jedes  $Na^+$ -Ion ist dann von 12  $O^{-2}$ -Ionen im mittleren Abstände von (2,95) Å umgeben (Abb. 36).

Dieser Aufbau des Nephelins erklärt auch die bekannte Tatsache, daß analytisch oft ein Überschuß von  $SiO_2$  vorhanden ist, infolge nicht genau stöchiometrischen Ersatzes von  $Si^{+4}$ - durch  $Al^{+3}$ -Ionen<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Auf 32 O-Atome bezogen wird die für Nephelin gewöhnlich wegen des Überschusses von  $SiO_2$  angenommene Formel:  $Si_9O_{34}Al_8(Na_2, K_2, Ca)_4$  (GROTH) zu  $Si_{8,45}Al_{7,55}O_{32}(Na_2, K_2, Ca)_3,76$ , wobei  $Si + Al = 16$  ist. Das Abnehmen des Alkaligehaltes wird durch die

Prinzipiell besteht ferner die Möglichkeit des Ersatzes von zwei einwertigen Kationen ( $Na^+$  bzw.  $K^+$ ) durch ein zweiwertiges ( $Ca^{+2}$ ), indem einfach die Hälfte der früher von  $Na^+$ -Ionen eingenommenen Plätze in Erfüllung der PAULINGSchen Valenzregeln leer bleibt. Nach dem Nephelin-Anorthit-Gleichgewichtsdiagramm von L. BOWEN (148b) vermag Nephelin bis zu 7,1%  $CaO$  als Mischkristall aufzunehmen. Der bei natürlichen Nephelinen beobachtete  $CaO$ -Gehalt liegt aber gewöhnlich weit unterhalb dieser Grenze, wahrscheinlich weil das Mischkristallgitter infolge der gleichzeitigen isomorphen Vertretung von  $Na^+ \rightarrow K^+$  dann instabil wird [vgl. W. EITEL und TRÖMEL (150), E. SCHIEBOLD (43), S. 313<sup>1</sup>].

### 3. Phacelit und Kaliophilit.

Die Mineralien Phacelit ( $KAlSiO_4$ ) bzw.  $\beta$ -Kaliophilit, welche morphologisch und chemisch dem Nephelin sehr nahe stehen, haben anscheinend auch in der Struktur enge Beziehungen zum Nephelinitgitter. Darauf haben zuerst GOSSNER und MUSSGNUG (149), später erneut BANNISTER und HEY (147) hingewiesen. Ein Vergleich der Dimensionen der Elementarzelle von Nephelin (Kante  $a \sim 10 \text{ \AA}$ ) und von Kaliophilit ( $a' = 27 \text{ \AA}$ ) (Tabelle 4) ergibt, daß die dreifache Höhe ( $3h = 3a\sqrt{3/2} = 26 \text{ \AA}$ ) des Grunddreiecks von Nephelin nahe gleich der Kante der Elementarzelle von Kaliophilit ist. Mit Berücksichtigung der Aufweitung des  $[Si, AlO_2]$ -Gerüsts durch die größeren  $K$ -Ionen (entsprechend dem von EITEL und TRÖMEL gefundenen Wert  $\bar{a} = 10,4 \text{ \AA}$  für Kaliophilit) ergibt sich sogar genaue Übereinstimmung. Die Achsen des Kaliophilitgitters sind danach um  $30^\circ$  gegen diejenigen des Nephelinitgitters verdreht. Bei gleich großer  $c$ -Achse verhalten sich die Volumina der beiden Elementarkörper wie 27:4. Im Elementarkörper von Kaliophilit wären dann  $\frac{27}{4} \cdot 8 = 54$  Moleküle ( $KAlSiO_4$ ) enthalten, was mit den Analysen angenähert übereinstimmt. Die genaue Strukturbestimmung steht indessen noch aus (vgl. 147, 149).

Man kann die Frage, warum sich beim Kaliophilit im Gegensatz zum Nephelin ein so großer Elementarkörper ergibt, vielleicht dahingehend beantworten, daß der Eintritt des relativ kleinen  $Na^+$  oder  $Ca^{+2}$  ins Kaliophilitgitter von einem beträchtlichen morphotropischen Effekt begleitet ist, so daß in der Umgebung eines jeden Fremdions ein Störungszustand herrscht, der erst in größerer Entfernung, abklingt. Die Größe der Elementarzelle wäre dann von der Verteilung und Konzentration der Fremdionen

Verminderung der freien Elektrovalenzen der Brückensauerstoffionen verursacht. Die chemische Formel für Nephelin läßt sich mit Berücksichtigung dieses nicht genau stöchiometrischen, Ersatzes von  $Si^{+4}$  und  $Al^{+3}$  schreiben:  $Si_{16-n}Al_n(Na, K, \frac{1}{2}Ca)_nO_{32}$ , wo  $n$  zwischen 6,6 und 8,2 schwankt [BANNISTER und HEY (147)].

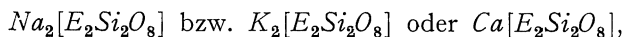
<sup>1</sup> An Stelle des  $Ca^{+2}$  kann möglicherweise auch  $Pb^{+2}$  und  $U^{+2}$  isomorph ins Nephelinitgitter eingebaut werden, da von HOLMES ein Uran- und Bleigehalt natürlicher Nepheline gefunden wurde (148).



abhängig. Würde, ähnlich wie bei metallischen Mischkristallen, bei gegebener Konzentration ein Gleichgewicht mit geordneter Verteilung (Überstruktur, geordnete Mischphase) erreicht, so wäre die Gitterkonstante um so größer, je weniger Fremdionen vorhanden sind [vgl. auch A. GOSSNER und MUSSGUG (149)]. Vgl. I. Teil, S. 400/401. Während BOWEN auf Grund seiner Schmelzgleichgewichte eine lückenlose Mischbarkeit zwischen Nephelin und Kaliophililit annimmt, sprechen die röntgenographischen Versuche von EITEL und TRÖMEL, sowie die Analysen natürlicher Vorkommen mehr für eine begrenzte isomorphe Vertretung von  $K^+$  durch  $Na^+$  im Kaliophililit-Nephelinitter. Ebenso ist beim Kaliophililit der Kalkgehalt wesentlich niedriger als im Nephelin, so daß die isomorphe Vertretung von  $2K^+$  durch  $Ca^{+2}$  hier anscheinend auf Schwierigkeiten stößt<sup>1</sup> (vgl. 150, S. 11).

#### 4. „Nepheline“ der seltenen Erdelemente.

Es sei in diesem Zusammenhang auf die sehr interessanten Ergebnisse hingewiesen, welche EITEL und TRÖMEL (150) bei der Synthese von „Nephelinen“ mit seltenen Erden erhalten haben. Danach scheint im Nephelinitter eine Substitution des  $Al^{+3}$  durch seltene Erdmetalle unter Erhaltung des Typs möglich zu sein, ohne daß eine Isomorphie im engeren Sinne feststeht (s. u. S. 230). Es konnte eine vollständige Reihe derartiger „Nepheline“ vom Yttrium über Lanthan bis zum Erbium (nach der Ordnungszahl steigend) dargestellt werden. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel:



wo  $E$  das Symbol für ein Ion  $Y^{+3}$ ,  $La^{+3}$ ,  $Pr^{+3}$ ,  $Nd^{+3}$ ,  $Sm^{+3}$ ,  $Er^{+3}$  ist. Die röntgenographischen und optischen Eigenschaften der  $Na$ -,  $K$ - und  $Ca$ -Verbindungen sind sehr ähnlich, so daß hier der Ersatz von  $Na^+$  durch  $K^+$  oder  $Ca^{+2}$  keinerlei Schwierigkeiten bietet, wahrscheinlich wegen der starken Gitteraufweitung beim Eintritt der relativ großen Ionen der seltenen Erden (vgl. 150).

Es muß vorläufig die Frage offen bleiben, ob bei diesen Gittern tatsächlich eine „Nephelinstruktur“ zugrunde liegt. Die (mehr provisorischen) Röntgenaufnahmen (150) geben dafür keine direkten Anhaltspunkte, sie sprechen eher für die Ähnlichkeit mit dem Kaliophililityp, zumal sich die Tonerdenepheline und die Nepheline mit seltenen Erden nicht isomorph zu mischen vermögen, was im Hinblick auf ihr geochemisches Verhalten von Wichtigkeit ist.

Nach V. M. GOLDSCHMIDT (15) und MACHATSCHKI (32) ist eine isomorphe Vertretung von  $Al^{+3}$  durch Ionen der seltenen Erden wegen der großen Verschiedenheit ihrer Radien (und der Koordinationszahl) nicht wahrscheinlich. Die bisher bekannten

<sup>1</sup> Im Kaliophililit findet ähnlich wie beim Nephelin anscheinend kein exakt stöchiometrischer Ersatz von  $Al^{+3}$  durch  $Si^{+4}$  statt, so daß die Formel nicht genau feststeht. Aus zwei neuen Analysen von BANNISTER und HEY (147) berechnet man — bezogen auf 216  $O^{-2}$ -Ionen — folgende Atomzahlen:

I.  $Si = 55$ ;  $Al = 50$ ;  $Ca = 1$ ;  $K = 60$ ;  $Si + Al = 105$  statt 108;  $Ca + K + Na = 62$  statt 54.

II.  $Si = 54,3$ ;  $Al = 54,4$ ;  $Ca = 0,7$ ;  $K = 42,6$ ;  $Na = 7,7$ ;  $Si + Al = 108,7$  statt 108;  $Ca + K + Na = 51,7$  statt 54.

Fälle lassen eher auf eine isomorphe Vertretung von Erdalkalielelementen und von *Pb* schließen, was wiederum mit der Wertigkeit schwer vereinbar ist. Die Auffassung des isomorphen Ersatzes von Bausteinen nach Maßgabe des Ionenradius, also nach rein geometrischen Gesichtspunkten, erscheint allerdings im ganzen zu einseitig. Es sei darauf hingewiesen, daß in Silikaten manche Elemente, wie z. B. das *Al* mit der Koordinationszahl 4 gegenüber Sauerstoff auftreten können, die in anderen Verbindungen entsprechend ihrem größeren Radius regelmäßig mit höheren Koordinationszahlen (auch gegenüber Sauerstoff) vorkommen. In Gittern mit abstands großen Kationen üben die *Si*-Atome einen einseitig polarisierenden Einfluß auf ihre Nachbarn aus, so daß unter diesen Umständen auch Ionen der seltenen Erden in Viererkoordination bez. Sauerstoff eingebaut werden könnten. Dafür spricht auch die Beobachtung, daß wie beim *Al* die Grenze der Stabilität in solchen Gerüststrukturen gerade beim Verhältnis  $E:Si = 1:1$  erreicht wird [vgl. P. NIGGLI und BRANDENBERGER (14b); ferner I. Teil, S. 359].

Wie auf S. 225 auseinandergesetzt wurde, kann in den  $SiO_2$ -Strukturen maximal gerade die Hälfte des *Si* isomorph durch *Al* ersetzt werden, wodurch sich die Möglichkeit ergibt, einwertige oder zweiwertige Ionen mit großer Koordinationszahl gegenüber Sauerstoff (Alkali- bzw. Erdalkalitionen) in das Anionengerüst einzulagern. Betrachten wir z. B. eine Struktur, in der gerade die Hälfte des *Si* durch *Al* ersetzt ist und nehmen an, daß jedes Brückensauerstoffion an je 1 *Si*- und 1 *Al*-Ion gebunden ist, so wäre nach dem Elektrovalenzprinzip (PAULING 36) noch je  $\frac{1}{4}$  Elektrovalenz zur Bindung anderer Kationen frei (vgl. S. 361, I. Teil). Wenn sich das Ion in Achterkoordination einlagert, so muß zur Absättigung das Brückensauerstoffion noch an je zwei 1 wertige Kationen oder ein 2 wertiges Kation gebunden sein, wie es bei den oben betrachteten Typen der Fall ist. An die Sauerstoffionen sind dann maximal 4 Kationen gebunden. Wenn wir an Stelle von *Si* isomorph in die Tetraedergruppen zweiwertige Ionen, wie z. B.  $Be^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Mn^{+2}$  einführen, bis zum maximalen Verhältnis  $Si^{+4}:M^{+2} = 1:1$ , so werden an den Brückensauerstoffionen je  $\frac{1}{2}$  Elektrovalenz zur Absättigung weiterer Kationen frei. Lagern wir jetzt Ionen in Achterkoordination ein, so müßten an jedes *O*-Ion entweder vier 1 wertige, oder zwei 2 wertige, oder ein 3- und ein 1 wertiges, oder ein 4 wertiges Kation zusätzlich gebunden werden. Ersteres ist aus räumlichen Gründen unwahrscheinlich, so daß z. B. Silikate vom Typ  $Na_2[BeSiO_4]$  nicht stabil sein sollten, wohl aber Typen wie z. B.  $Ca[BeSiO_4]^1$ ,  $YK[Be_2Si_2O_8]$  (*Y* = seltenes Erdelement) und  $Zr[Be_2Si_2O_8]$  usw., falls sie aus wasserfreien Schmelzen kristallisieren.

Es werden in derartigen Gerüststrukturen daher entweder höherwertige Kationen mit großer Koordinationszahl als Lückenfüllung bevorzugt oder niedrigerwertige Ionen mit kleiner Koordinationszahl. So wären z. B. auch Gerüststrukturen dieses Typs denkbar, in denen die Brückensauerstoffionen durch je 1 *Al*-Ion in Sechserkoordination oder durch je 1 *Be*-Ion in Viererkoordination abgesättigt sind, was

<sup>1</sup> Möglicherweise gehört der pseudohexagonale Trimerit (*Ca*, *Mn*)  $[BeSiO_4]$  und der Glaukochroit  $Ca[MnSiO_4]$  diesem Typ an.

im einfachsten Falle zu Typen wie  $Al_2[Be_3Si_3O_{12}]$  oder  $Be[BeSiO_4]$  usw. führt. Erstere Formel entspricht der Zusammensetzung eines Granats, letztere der von Phenacit (vgl. Tabelle 1). Dabei ist zu berücksichtigen, daß in dem Maße, wie sich die Koordinationszahl der eingelagerten Kationen verkleinert und die Abstände  $M—O$  mit denjenigen von  $Si—O$  vergleichbar werden, die Tetraedergruppen ihre selbständige Bedeutung im Strukturgerüst verlieren und regelmäßige Koordinationsgitter entstehen (vgl. S. 366, I. Teil, ferner NIGGLI und BRANDENBERGER 14b, S. 226f.).

Es ist vorläufig eine offene Frage, ob man derartige Strukturen noch zu den dreidimensionalen Tetraederverbänden rechnen darf oder zu den Silikaten mit isolierten Tetraedergruppen. Wie NIGGLI und BRANDENBERGER (14b) überzeugend nachgewiesen haben, werden bei einer einheitlichen Auffassung zugunsten der gitterhaften Bauzusammenhänge vom Typ  $[MO_2]$  viele interessante Beziehungen aufgedeckt. Von diesem Standpunkt aus ergibt sich eine zwanglose Gruppierung dieser Gerüststrukturen innerhalb der Symmetrie des Grundbauplanes nach der Koordinationszahl der eingelagerten Kationen, die sich schon bei den anderen Typen von Silikatstrukturen bewährt hat (vgl. Tabellen 1—3). Der Koordinationszahl 8 und größer entspricht u. a. die Nephelingruppe und die damit verwandten Gruppen, der Koordinationszahl 6 die unten näher beschriebene Beryll- und Cordieritgruppe, der Koordinationszahl 4 die Phenacit- und Willemitgruppe.

Als Beispiel für diese Auffassung sei hier nur die Beryll- und Cordieritgruppe behandelt.

### 5. Beryll und Cordierit.

Als hexagonale Fachwerkstruktur räumlich verknüpfter Sechseringe aus  $[SiO_4]$ -Tetraedern kann auch das im Teil I, S. 383 schon beschriebene Gitter des Berylls ( $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ ) aufgefaßt werden<sup>1</sup>. Die Struktur wurde von W. L. BRAGG und J. WEST (33) rein röntgenmäßig bestimmt, sie ist der Raumgruppe  $D_{6h}^2$  zuzuordnen (vgl. Tabelle 1). Die Sechseringe liegen ähnlich wie im Cancrinit (S. 234) in dem Abstand  $c/2 = 4,58 \text{ \AA}$  übereinander, sie werden aber nicht unmittelbar an den freien Ecken verbunden, wie dort beschrieben, sondern durch zwischengelagerte  $Be^{+2}$ -Ionen, so daß wiederum tetraedrische  $[BeO_4]$ -Baugruppen entstehen. Dabei werden die  $[Si_6O_{18}]$ -Ringe etwas gegeneinander verdreht, wie die Abb. 18 und die zur weiteren Veranschaulichung der Bauzusammenhänge beigefügte Abb. 37 zeigt. In das entstandene Anionengerüst mit der Zusammensetzung  $[Be_3Si_6O_{18}]^{-6}$  sind in den Hohlräumen  $Al^{+3}$ -Ionen eingelagert, die

<sup>1</sup> Von W. L. BRAGG (17c) wird der Beryll zu den Strukturen mit abgeschlossenen  $[Si_6O_{18}]$ -Ringen gerechnet.

nahezu oktaedrisch von je 6  $O^{2-}$ -Ionen umgeben werden. Jedes  $O^{2-}$ -Ion ist an 1  $Si^{+4}$ , 1  $Be^{+2}$  und 1  $Al^{+3}$ -Ion gebunden, so daß die PAULINGSchen Regeln erfüllt sind. Die Formel lautet in koordinativer Schreibweise:  $Al_2 [Be_3Si_6O_{18}]$ .

GOSSNER und MUSSGNUG (160) sowie F. RINNE (161) haben auf die engen morphologischen Beziehungen zwischen Beryll und dem rhombisch-pseudohexagonalen Cordierit hingewiesen. Vergleicht man die Gitterdimensionen:

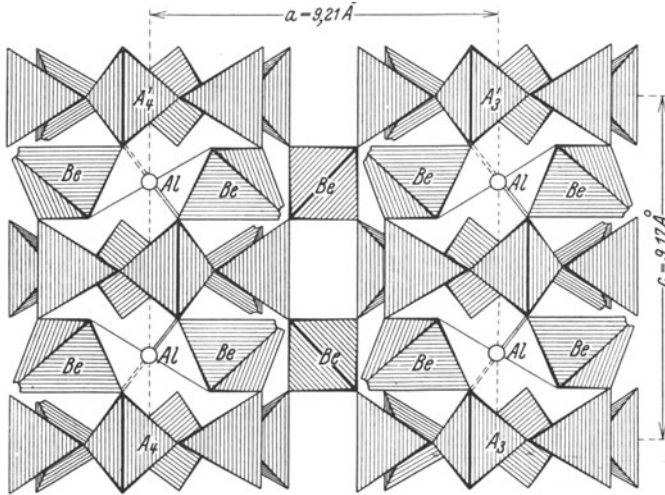


Abb. 37. Beryll (nach BRAGG und WEST). Projektion eines Teiles der Struktur (beiderseits der Ebene durch  $A_3A_4$  in Abb. 18) auf die Ebene  $\{10\bar{1}0\}$ . Die Lage und Projektion der Ringe  $[Si_6O_{18}]$  entspricht der Abb. 34 a. Zur größeren Klarheit sind von den vorn liegenden  $[BeO_4]$ -Tetraedern und den  $[Si_6O_{18}]$ -Ringen diejenigen Ecken abgebrochen, die an die davor bzw. dahinter befindliche Tetraederschicht gebunden sind.

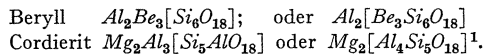
Beryll (ortho-hexagonale Aufstellung)

$$a = 9,21 \times \sqrt{3} = 16,0 \text{ \AA}; \quad b = 9,21 \text{ \AA}; \quad c = 9,17 \text{ \AA} \quad (4 \text{ Moleküle})$$

Cordierit (pseudo-hexagonal)

$$b = 17,10 \text{ \AA}; \quad a = 9,78 \text{ \AA}; \quad c = 9,33 \text{ \AA} \quad (4 \text{ Moleküle}),$$

so fällt die große Ähnlichkeit auf. Nach W. L. BRAGG I (17 c) erhält man auch Übereinstimmung im Formeltyp, wenn ein Teil des  $Si^{+4}$  durch  $Al^{+3}$  in tetraedrischer Umgebung ersetzt wird:



Die letztgenannte Schreibweise entspricht der Auffassung als räumliches Gitter aus  $Al^{+3}$ - und  $Si^{+4}$ -Tetraederkomplexen, mit dem Verhältnis  $(Al+Si):O = 1:2$ . Für eine derartige Gitterstruktur würde sowohl die Paragenese von Cordierit mit Quarz und Feldspat, wie der etwas veränderliche  $SiO_2$ -Gehalt sprechen (43). Nach P. NIGGLI (5) wird der synthetisch von G. A. RANKINE und H. E. MERWIN (163) aus dem Schmelzfluß dargestellte Cordierit als isomorphe Mischung von  $MgAl_2(Si_3O_{10})$  und  $Mg_2Al_4(Si_5O_{18})$

<sup>1</sup> GOSSNER und MUSSGNUG nehmen dagegen eine isomorphe Vertretung von  $SiBe_3$  im Beryll durch  $Al_2Mg_2$  im Cordierit an, so daß hier als Koordinationsformel  $Al_2 [Al_2Mg_2Si_5O_{18}]$  zu schreiben wäre. Eine Entscheidung ist erst von der endgültigen Strukturbestimmung zu erwarten.

aufgefaßt, was als Koordinationsformel den Komponenten  $Mg_2[Si_5Al_4O_{18}]$  und  $Mg_2[Si_6Al_4O_{20}]$  entspricht. Letztere kann nicht mit dem Berylltyp in Einklang gebracht werden.

**β) Schraubentetraedergerüste mit offenen Sechseringen.**

**i. α- und β-Quarz ( $SiO_2$ ).**

Es existieren zwei Modifikationen, α-Quarz (hexagonal-trapezoedrisch) und β-Quarz (trigonal-trapezoedrisch), die sich bei 575° enantiotrop ineinander umwandeln.

Die Struktur des α-Quarz wurde nach zahlreichen Vorarbeiten von W. H. BRAGG und W. L. BRAGG, RINNE, HUGGINS, MACKEEHAN,

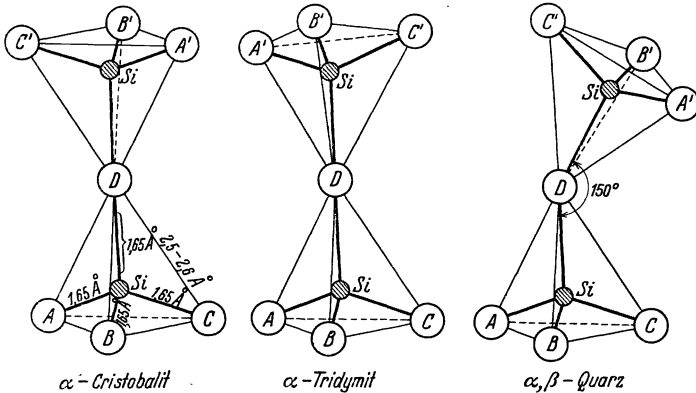


Abb. 38. Verschiedenartige Verknüpfung der  $SiO_4$ -Tetraeder im α-Cristobalite, α-Tridymite und α-Quarz. (Erklärung im Text.)

GIBBS u. a. von W. H. BRAGG und R. E. GIBBS (47) im Rahmen der Raumgruppe  $D_{6h}^4$  bestimmt (vgl. R. W. G. WYCKOFF 48). Eine Projektion der Struktur auf die Basisfläche ist in Abb. 4 dargestellt. Die nahezu regulären Tetraeder von  $SiO_4$  sind durch die Brückensauerstoffatome an allen Ecken verknüpft und schraubenförmig um die hexagonalen Schraubenachsen angeordnet, wie auch in Abb. 34b angedeutet ist (C 8-Typ).

Die Struktur von β-Quarz wurde von R. E. GIBBS (165) nach denselben Methoden untersucht wie beim α-Quarz. Im Rahmen der Raumgruppe  $D_3^4$  wird die Struktur durch vier Parameter festgelegt, die aber nicht genau bestimmt wurden. Es besteht eine große Ähnlichkeit mit dem Gitter von α-Quarz, jedoch sind sowohl die Si-Atome wie die O-Atome aus den symmetrischen Lagen herausgerückt. (Über die bei der Umwandlung möglicherweise auftretenden Verrückungen, sowie die strukturellen Beziehungen beider Modifikationen zueinander vgl. auch GOSSNER 164.)

Die drei Modifikationen α-Quarz, α-Tridymite und α-Cristobalite unterscheiden sich durch die Bindungsart je zweier  $SiO_4$ -Tetraeder

ABCD bzw. A'B'C'D. Hierbei beträgt beim  $\alpha$ -Quarz der Winkel Si—O—Si etwa  $150^\circ$  (Abb. 38a). Beim  $\alpha$ -Cristobalit dagegen ist die Verbindung der beiden Tetraeder geradlinig, so daß die beiden Tetraeder zentrosymmetrisch zueinander liegen (Abb. 38b). Der  $\alpha$ -Tridymit zeigt neben geradliniger Verbindung zweier Tetraeder eine Spiegelsymmetrie der beiden angrenzenden Tetraeder zueinander (Abb. 38c). Die gegenseitige Verknüpfung der  $SiO_4$ -Tetraeder über ein Sauerstoffatom geschieht in allen diesen Strukturen so, daß jedes Sauerstoffatom gleichzeitig zwei  $SiO_4$ -Tetraedern angehört (in Erfüllung der PAULINGSchen Regeln). Es entsteht also ein gitterförmiges Netzwerk von  $SiO_4$ -Gruppen (räumlicher Tetraederverband).

### γ) Hexagonale bzw. pseudohexagonale Einlagerungs-Tetraedergerüste.

Wenn zu den Anionen eines dreidimensionalen Tetraedergerüsts noch weitere Anionen (z. B.  $F'$ ,  $Cl'$ ,  $OH'$ ,  $SO_4'$ ,  $CO_3'$ ,  $O''$ ) hinzutreten, die nicht an  $Si$ - bzw.  $Al$ - (oder andere mit  $Si$  isomorphe) Ionen gebunden sind, sondern nur an die großen Alkali- bzw. Erdalkalitionen (unter Vergrößerung ihrer Zahl zwecks Elektroneutralität des Gitters), so resultieren gitterhafte Tetraedergerüste, die in Analogie zu den im I. Teil beschriebenen „Einlagerungsstrukturen“ als „Einlagerungs-Tetraedergerüst(strukturen)“ bezeichnet werden können. Hierzu gehören eine Reihe von Verbindungen, die sich rein analytisch als „Doppelsalze“ von der Form Silikatanteil·Salzanteil darstellen lassen, wie z. B. die wichtigen Mineralien der Cancrinit-Davyngruppe, der sog. Feldspatvertreter (Sodalith-Hauyn-Noseangruppe) und der Skapolithgruppe, die nach ihrer makroskopischen Symmetrie dem hexagonalen, kubischen und tetragonalen Kristallsystem zugerechnet werden. Es entstehen also relativ hochsymmetrische Strukturen, indem die eingelagerten Anionen ihrerseits wieder als Koordinationszentren wirken.

Als Beispiel sei zunächst — unserer Einteilung gemäß — der Feinbau der hexagonalen (bzw. pseudohexagonalen) Cancrinit- und Davyngminerale erläutert.

#### 1. Cancrinit- und Davynggruppe.

Im Rahmen der Symmetrie der Raumgruppe  $D_{6h}^4$  des Tridymits bzw. der Untergruppe  $C_6^2$  (Nephelin) läßt sich noch eine andere Verknüpfung der Tetraeder vornehmen. Legt man nämlich die Tetraeder in den Sechseringen so, daß je eine Kante parallel und senkrecht zu (0001) ist (wie z. B. im Beryll Abb. 18) und vereinigt die übereinanderstehenden freien Ecken, so entsteht ein Netzwerk aus Sechseringen, deren Schwerpunkte (Symmetrie  $D_{3h}$ ) abwechselnd in der Höhe 0 und  $\frac{1}{2}c$  liegen (vgl. Abb. 39). Dadurch entstehen große Hohlräume

im Silikatgerüst, in welche die überschüssigen Anionen und Kationen eingelagert werden können. Als Kantenlängen des hexagonalen Elementarkörpers der idealen Anordnung mit 2 Molekülen  $Si_6O_{12}$  findet man angenähert  $a = 2 \cdot 1,86 + 4 \cdot 2,2 = 12,5$  ( $1,86 \text{ \AA} =$  senkrechter Abstand zweier gekreuzter Tetraederkanten),  $c = 2 \cdot \text{Tetraederkante} = 5,2 \text{ \AA}$ .

Nach L. PAULING (157) soll diese Struktur den gewöhnlich zur Nephelingsgruppe gerechneten hexagonalen Mineralien Cancrinit und

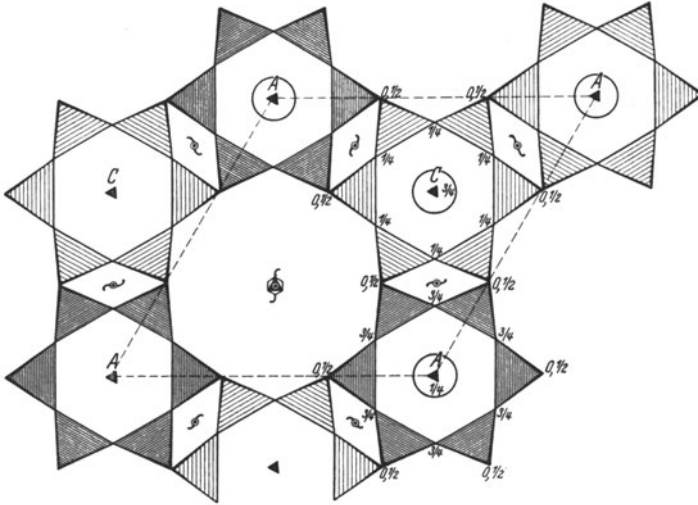


Abb. 39. *Cancrinit* bzw. *Davyn* (nach PAULING). Projektion einer idealisierten Basisgruppe  $\parallel c = 5,18$  bzw.  $5,35 \text{ \AA}$  im Rahmen der Raumgruppe  $D_{6h}^4$ . Die Zahlen geben die Höhe der Sauerstoffatome (Tetraederecken) in Bruchteilen von  $c$  an. Die Sechsringe mit dem Schwerpunkt in Höhe  $3/4 c$  sind durch dunklere Schraffierung gegenüber denjenigen in  $1/4 c$  hervorgehoben. Die kleinen Doppelkreise bezeichnen Symmetriezentren, die großen Kreise Cl-Ionen. Die Alkaliionen sind fortgelassen.

*Davyn* zukommen. Die Gitterkonstanten wurden bereits früher von B. GOSSNER und MUSSGNUG (154) bestimmt, welche auch die Beziehungen dieser Mineralien zum Nephelin erörterten. Weitere Untersuchungen rühren von F. ZAMBONINI und A. FERRARI<sup>1</sup> (156) sowie L. PAULING (157) her, welcher die Raumgruppe zu  $D_{6h}^4$  bestimmte. Die Gitterkonstanten sind etwas verschieden, entsprechend der veränderlichen chemischen Zusammensetzung (vgl. Tabelle 4). Dementsprechend weichen die in der Literatur aufgestellten Formeln beträchtlich voneinander ab (vgl. THUGGTT 158).

<sup>1</sup> ZAMBONINI und FERRARI (156) kommen von der gefundenen Elementarzelle ausgehend zu der Formel:

$$3 \{(Na_2, Ca)Al_2Si_2O_8\} \cdot 1,5(Na_2, Ca)CO_3 \cdot n H_2O$$

mit  $n = 0,75$  bis  $5,4$ , wodurch zum Ausdruck gebracht werden soll, daß der Cancrinit keine konstante Zusammensetzung hat. Diese Formel entspricht im wesentlichen einer Mischung der unten angegebenen Komponenten Ia und IIa im Verhältnis 1 : 1.

Es ist neuerdings L. H. BORGSTRÖM (159) gelungen, die Analysenergebnisse für die Cancrinit- und Davyn-(Mikrosommit-)minerale einheitlich zu deuten, indem ganz ähnlich wie bei der Sodalith- und Skapolithreihe folgende Komponenten zugrunde gelegt werden:

- A.  $3 Na_2Al_2Si_2O_8 \cdot 2 CaCO_3 =$  Calciumcancrinit  
 B.  $3 Na_2Al_2Si_2O_8 \cdot Na_2CO_3 \cdot 3 H_2O =$  Natriumcancrinit  
 C.  $3 CaAl_2Si_2O_8 \cdot 2 CaCO_3$   
 D.  $3 NaAlSi_3O_8 \cdot Na_2CO_3 \cdot 3 H_2O$  } Sulfatcancrinit  
 E.  $3 Na_2Al_2Si_2O_8 \cdot 2 CaSO_4$   
 F.  $3 Na_2Al_2Si_2O_8 \cdot 2 CaCl_2$  } Davynkomponenten  
 G.  $3 K_2Al_2Si_2O_8 \cdot 2 CaCl_2$  }

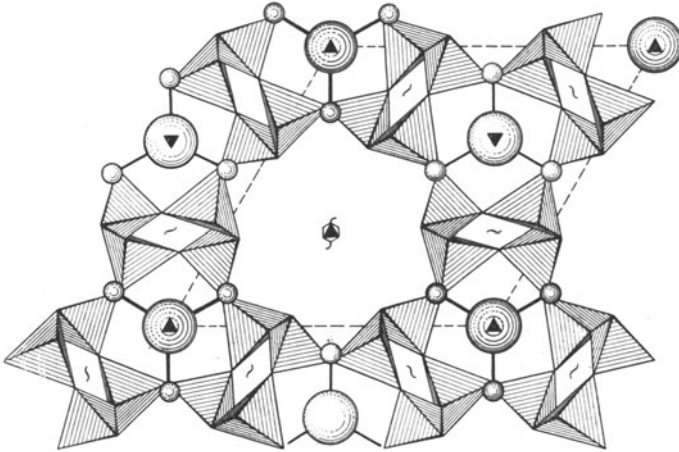


Abb. 40. Cancrinit bzw. Davyn (mögliche Struktur nach E. SCHIEBOLD). Projektion der Basisgruppe  $\parallel c = 5,18$  bzw.  $5,35 \text{ \AA}$  im Rahmen der Raumgruppe  $C_6^2$ . Die großen Kugeln stellen  $Cl$ ,  $SO_4$ '' oder  $CO_3$ ''-Ionen dar, die kleinen Kugeln  $Na^+$ - bzw.  $Ca^{2+}$ -Ionen. Die stärker gezeichneten Kugeln liegen um  $1/2c$  niedriger als die schwächer gezeichneten. Zwei weitere  $Na^+$ - bzw.  $Ca^{2+}$ -Ionen können auf den Trigyre (▲) liegen, so daß tetraedrische Baugruppen  $[NaCl_4]$  usw. entstehen.

Es wird danach  $1 Na^+$  durch  $1 Ca^{2+}$  ersetzt, nicht wie im Nephelin valenzmäßig  $2 Na^+$  durch  $1 Ca^{2+}$ .

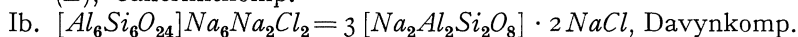
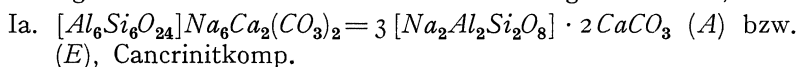
Ogleich die Struktur noch nicht in allen Einzelheiten festgelegt ist, kann — wie im Falle des Skapoliths — angenommen werden, daß die  $Na^+$ - und  $Ca^{2+}$ -Ionen im „Salzrest“ strukturell nicht von denen im „Feldspatrest“ verschieden sind.

Man hat Gründe dafür, anzunehmen (vgl. S. 234), daß die  $Na^+$ - bzw.  $Ca^{2+}$ -Ionen im Cancrinit und Davyn in ähnlicher Weise — außer an das Sauerstoff-Anionengerüst — an die eingelagerten Anionen ( $Cl$ ,  $CO_3$ '' ,  $SO_4$ '' usw. gebunden sind, wie bei den entsprechenden Mineralien der Sodalith-Haunyn- bzw. Skapolithgruppe (vgl. S. 240 und Abb. 44/45). In der Abb. 40 ist eine mögliche Struktur im Rahmen der Raumgruppe  $C_6^2$  (Untergruppe von  $D_{3h}^4$ ) gezeichnet, die durch eine ähnliche Transformation aus der Sodalithstruktur (Abb. 45) abgeleitet werden kann, wie die Tridymitstruktur aus der Cristobalitstruktur (vgl. S. 238). Durch eine geringe Verdrehung der Tetraeder aus ihrer idealen Lage unter Erhaltung der  $a_0$ - und  $c_0$ -Achse in Abb. 39 erhält man die Abb. 40, in der

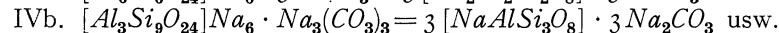
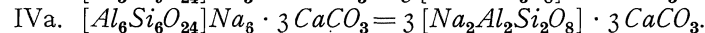
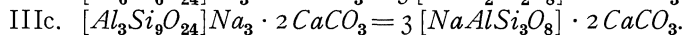
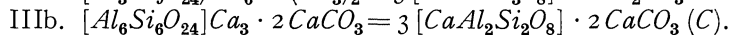
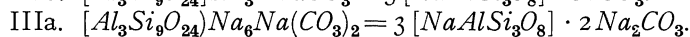
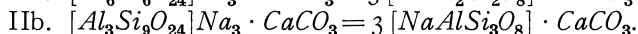
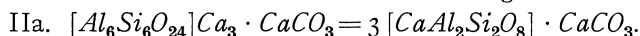


die Umgebung der ( $Cl'$ -,  $SO_4''$ - und  $CO_3''$ )-Anionen derjenigen im Sodalith ganz ähnlich ist. Die Struktur ist aber im Gegensatz zur Abb. 39 jetzt  $\parallel c$  polar geworden, in Analogie zur Nephelinstruktur<sup>1</sup>. Die 8  $Na$ - bzw.  $Ca$ -Ionen zerfallen in 2 Gruppen, 6 (z. B.  $Na'$ ) liegen in allgemeiner Lage um die trigonalen Achsen herum und 2 (z. B.  $Ca''$ ) liegen auf den trigonalen Achsen in  $\{00u\}$  und  $\{^2/3^2/3^1/2 + u\}^2$ , so daß tetraedrische Baugruppen, z. B.  $[ClNa_4]$  bzw.  $[Ca(SO_4)Na_3]$  entstehen, wie im Sodalith oder Nosean. Wenn die  $Na$ -Ionen auf den trigonalen Achsen gerade mitten zwischen je zwei  $Cl'$ -Ionen liegen, so würde der Abstand  $Na-Cl$  etwa 2,70 Å betragen ( $c = 2,68$  Å beim Davyn nach GOSSNER und MUSSGUG), was genau dem von PAULING experimentell beim Sodalith bestimmten Wert entspricht<sup>3</sup>.

Im Rahmen der Symmetrie von  $C_6^6$  (bzw.  $D_{6h}^4$ ) ergeben sich aus der schematischen Struktur folgende Komponenten (wenn von einer Besetzung des mittleren Hohlraums zunächst abgesehen wird):

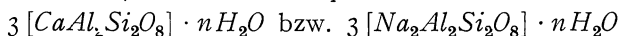


Weitere Komponenten lassen sich durch Erniedrigung der Symmetrie ableiten, wenn nur ein Teil der Hohlräume besetzt ist, bzw. wenn auch der mittlere Hohlraum noch ausgefüllt wird.



Entsprechende Komponenten können mit  $Cl'$  und  $SO_4'$  gebildet werden. Daraus geht hervor, daß die chemische Zusammensetzung sehr komplex und insbesondere das Verhältnis Salzanteil: Silikatanteil innerhalb weiter Grenzen veränderlich ist. Der Silikatanteil weist rein chemisch sowohl Nephelin- wie albit- oder anorthitähnliche Zusammensetzung auf, wie in den Formeln von BORGSTRÖM. Die dort angeführten Komponenten  $B$ ,  $D$ ,  $F$  und  $G$  sind indessen nicht mit dem Strukturschema unmittelbar in Einklang zu bringen. Darauf soll beim jetzigen Stand der analytischen und röntgenographischen Erkenntnis dieser Mineralien nicht weiter eingegangen werden<sup>4</sup>.

Es sei bemerkt, daß auch Komponenten von der Formel



mit  $n \sim 5-8$  mit der Struktur verträglich sind, wodurch sich der häufig beobachtete Wassergehalt erklären würde.

<sup>1</sup> Es lassen sich auch Strukturen mit doppelt so großer  $c$ -Achse angeben, die eine Pseudoidentitätsperiode von der Größe  $c = 5,4$  Å haben.

<sup>2</sup> Letztere sind in der Abb. 40 versehentlich nicht eingezeichnet.

<sup>3</sup> Eine röntgenographische Prüfung dieses Strukturvorschlags ist im Gange.

<sup>4</sup> Es sei hier auf die ähnlichen Verhältnisse in der Apatitgruppe hingewiesen, deren Struktur von NÁRAY-SZABÓ (231) und MEHMEL (232) bestimmt wurde.

### c) Kubische bzw. pseudokubische Tetraederverbände.

Auch in diesem Fall ergeben sich prinzipiell verschiedene Anordnungen, je nachdem Drehungsachsen bzw. Drehspiegelachsen oder Schraubenachsen vorhanden sind.

#### a) Systemsymmmorphe Tetraedergerüste.

##### 1. $\alpha$ -Cristobalit.

Als Prototyp hierfür kann der  $\alpha$ -Cristobalit gelten, dessen Struktur von R. W. G. WYCKOFF (48) bestimmt wurde (vgl. S. 364 I). Die

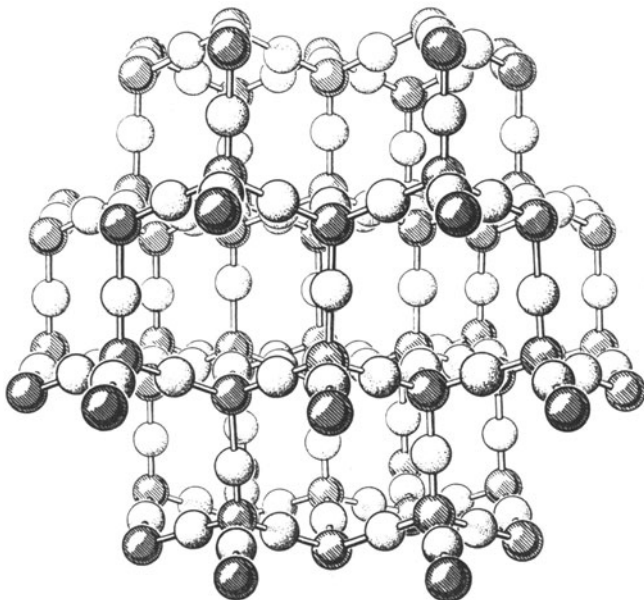


Abb. 41. *Cristobalit* (nach WYCKOFF). Photographie eines Strukturmodells. Blickrichtung senkrecht zur Prismenfläche  $\{10\bar{1}0\}$ . Dunkel schraffierte Kugeln stellen *Si*-Atome, hellere Kugeln *O*-Atome dar.

Raumgruppe  $O_h^7$  enthält sowohl rechte wie linke vierzählige Schraubenachsen mit der Periode  $\frac{1}{4}c$ , so daß der Aufbau diamantähnlich wird, wobei aber zwischen je 2 *Si*-Atome stets ein Brückensauerstoffatom geschaltet ist.

Ein Vergleich der  $\alpha$ -Cristobalit- mit der  $\alpha$ -Tridymitstruktur zeigt, daß beide aus hexagonalen Netzen  $\parallel \{111\}$  bzw.  $\parallel \{0001\}$  aufgebaut sind. Bezieht man den Cristobalit auf ein trigonales Achsenkreuz, so gilt

$\alpha$ -Cristobalit	$\alpha$ -Tridymit
$a' = \frac{1}{2} a_0 \sqrt{2} = 5,04 \text{ \AA}$	$a = 5,01 \text{ \AA}$
$c' = a_0 \sqrt{3} = 12,33 \text{ \AA} = 3 \cdot 4,11 \text{ \AA}$	$c = 8,22 \text{ \AA} = 2 \cdot 4,11 \text{ \AA}$

Im Tridymit ist darnach jede dritte Schicht wieder mit der ersten identisch, im Cristobalit erst die vierte Schicht, so daß sich die  $c$ -Achsen wie 3 : 2 verhalten. Beide

Gitter können durch Translationen der hexagonalen Tetraederschichten parallel  $\{111\}$  bzw.  $\{0001\}$  in Richtung einer Zwischenachse um den Betrag  $a/\sqrt{3}$  und eine Drehung

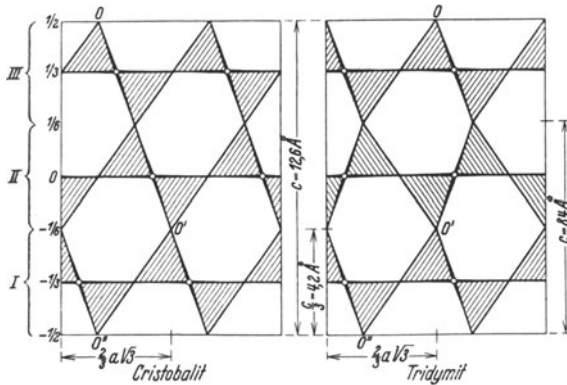


Abb. 42a. Projektion von Teilstrukturen von  $\alpha$ -Cristobalit und  $\alpha$ -Tridymit auf die Prismenfläche  $\{11\bar{2}0\}$ , zur Veranschaulichung der gegenseitigen Beziehungen. (Die kleinen Kreise stellen je zwei übereinanderliegende Tetraederecken dar.) Im Cristobalit liegen die Ecken bzgl. o'zentrosymmetrisch, im Tridymit spiegelbildlich.

um je  $60^\circ$  ineinander übergeführt werden. Aus den Abb. 42a und b lassen sich diese Beziehungen leicht entnehmen.

## 2. $\alpha$ -Carnegieit.

In einer Arbeit über die Isomorphie der Feldspatmineralien (43) wurde vom Verfasser die Vermutung ausgesprochen, daß sich der triklinen bzw. kubischen Carnegieittyp ( $NaAlSiO_4$ ) in analoger Weise aus dem Cristobalittyp herleiten läßt, wie der hexagonale Nephelintyp aus dem Tridymittyp. „Die bei  $692^\circ$  eintretende enantiotrope Umwandlung des triklinen  $\beta$ -Carnegieit in den kubischen  $\alpha$ -Carnegieit würde dann gewissermaßen der bekannten enantiotropen Umwandlung von  $\beta$ -Cristobalit in  $\alpha$ -Cristobalit entsprechen (5). Neuerdings haben BARTH und POSNJAK (50) tatsächlich gefunden, daß dem  $\alpha$ -Carnegieit eine (etwas

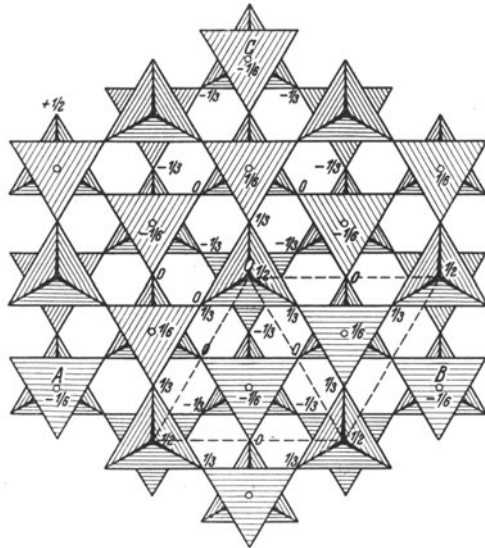


Abb. 42b. *Cristobalit* (nach WYCKOFF). Projektion der Basisgruppe  $\parallel c' = 12,33 \text{ \AA}$ . Die verknüpfenden Ecken übereinander befindlicher Tetraeder sind durch stark ausgezogene Polkanten dargestellt, wenn die Spitze nach oben gerichtet ist, durch Kreise, wenn die Spitze nach unten gerichtet ist. Die beschriebenen Zahlen geben die Höhen in Teilen von  $c'$  an, gemäß der Skala in Abb. 42a.

verzerrte) Cristobalitstruktur zukommt. Die  $Si^{+4}$ -Ionen im Tetraederverband sind zur Hälfte durch  $Al^{+3}$ -Ionen ersetzt und die freien Ladungen werden durch  $Na^+$ -Ionen kompensiert, welche in die Hohlräume des Gerüsts eintreten, so daß sie ähnlich wie im Nephelin von je 10  $O^{+2}$ -Ionen, und zwar von 4 Ionen im mittleren Abstand 2,61 Å, von 6 Ionen im mittleren Abstand 3,26 Å umgeben sind (vgl. Abb. 43).

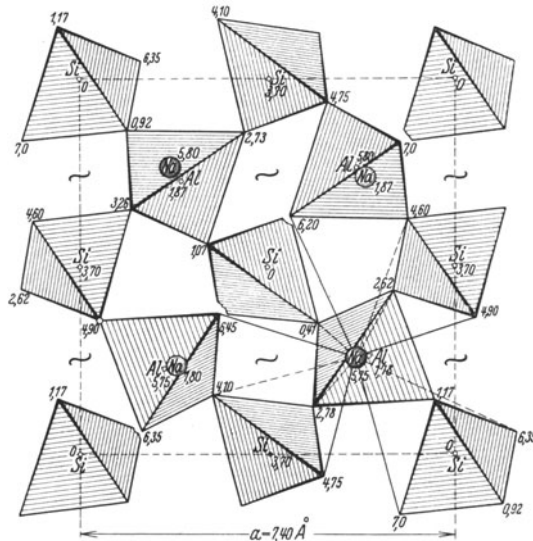


Abb. 43  $\alpha$ -Carnegeit (nach BARTH und POSNJAK). Projektion der Elementarzelle  $\parallel c = 7,40 \text{ \AA}$ . Man beachte den schraubenartigen Aufbau der Tetraeder um die diagonalen Schraubenachsen ( $\sim$ ), zur Verdeutlichung sind die Tetraederecken, die mit den Tetraederecken der nächst höheren bzw. nächst tieferen Zelle zu verknüpfen sind, abgebrochen. Die größeren Tetraeder stellen  $[AlO_4]$ -Tetraeder dar. Die  $Na^+$ -Ionen sind durch kleine Kugeln dargestellt, ihre Höhenlage ist durch Schraffierung gekennzeichnet. Für ein  $Na^+$ -Ion sind die Verbindungslinien nach den nächsten 10 Sauerstoffatomen gezeichnet. (Die Zahlen geben die Höhen der Atome in Å an.)

Bezieht man den  $\alpha$ -Carnegeit auf ein hexagonales Achsenkreuz, so zeigt der Vergleich mit Nephelin, daß beide Mineralien dimorphe Modifikationen sind und in ähnlicher Weise wie Tridymit  $\rightleftharpoons$  Cristobalit ineinander durch Translationen und Drehungen parallel zu den dichtest besetzten Schichtflächen (111) bzw. (0001) umgewandelt werden können.

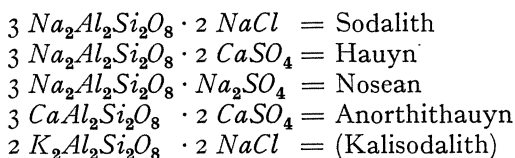
$\alpha$ -Carnegeit	$\alpha$ -Nephelin
$a' = a_0 \sqrt{2} = 10,4 \text{ \AA}$	$a = 10,0 \text{ \AA}$
$c' = a_0 \sqrt{3} = 12,78 \text{ \AA} = 3 \cdot 4,26 \text{ \AA}$	$c = 8,44 \text{ \AA} = 2 \cdot 4,22 \text{ \AA}$

### $\beta$ ) Einlagerungs-Tetraedergerüste.

#### 1. Sodalithgruppe.

Hierher zu rechnen ist die Gruppe der sog. „Feldspatvertreter“, besonders in Ergußgesteinen (Nosean, Hauyn, Sodalith u. a.). Diese Mineralien sind durch einen Gehalt an  $SO_4$ ,  $Cl_2$ ,  $SO_3$ ,  $S$  usw. ausgezeichnet und werden daher gewöhnlich als Doppelsalze von der Zusammensetzung  $3 NaAlSiO_4(NaCl, CaSO_4, Na_2SO_4)$  aufgefaßt.

Bereits R. BRAUNS (171) und GOSSNER (167, 168) haben an diesen Formeln Kritik geübt und z. B. für Nosean die Formel:  $3 Na_2Al_2Si_2O_8 \cdot Na_2SO_4$  mit den Analysen besser übereinstimmend gefunden. Neuerdings hat L. H. BORGSTRÖM (170) diese Fragen eingehend diskutiert und betrachtet die Mineralien der Sodalithgruppe als isomorphe Mischungen ähnlicher Komponenten wie in der Cancrinit-Davyngruppe:



Es findet darnach eine Vertretung von 1  $Na^+$  durch 1  $Ca^{+2}$ , nicht wie bisher von 2  $Na^+$  durch 1  $Ca^{+2}$  statt, wie es der Valenzisomorphie entspräche (vgl. aber unter S. 243).

Zu den Sodalithmineralien sind auch die synthetischen Ultramarine zu rechnen, welche nach F. M. JAEGER (50b), unabhängig von ihrer chemischen Zusammensetzung (speziell vom Verhältnis  $Si : Al$ ) prinzipiell das gleiche Diagramm wie Nosean, Hauyn und Lasurit ergeben. Dagegen zeigte Sodalith ein Diagramm, das völlig von den anderen verschieden war<sup>1</sup>, so daß JAEGER für Sodalith eine ganz andere Struktur vermutet.

Als erster hat BARTH (204) die Raumgruppe und Struktur von Sodalith diskutiert und fand entsprechend der Zugehörigkeit zur hexakistetraedrischen Klasse (203)  $T_d^1$  (neben  $T_d^2$ ). Später hat JAEGER (143) für Nosean (und Hauyn) eine ganz ähnliche Struktur angegeben. Diese Mineralien sind aus einem Netzwerk von  $AlO_4$ - und  $SiO_4$ -Tetraedern aufgebaut, dessen Zusammensetzung pro Elementarzelle dem Anion  $(Al_6Si_6O_{24})^{-6}$  entspricht (vgl. Abb. 44). Die  $Na^+$ -Ionen wie die  $SO_4^{-2}$  — usw. Radikale sollen in den Hohlräumen dieses Netzwerkes liegen, jedoch blieb die Lage von 2  $Na$ -Ionen unbestimmt, zum Teil wurde sogar eine Beweglichkeit dieser Ionen im Gittergerüst angenommen.

L. PAULING (50a) hat am Sodalith später eine vollständige Strukturbestimmung durchgeführt, welche die früheren Resultate hinsichtlich der Anordnung und Größe des Tetraederfachwerkes bestätigte, dabei aber auch den  $(6+2) Na^+$ - und  $2 SO_4^{-2}$ -Ionen bestimmte Gitterplätze im Rahmen der Raumgruppe  $T_d^1$  anweist.

<sup>1</sup> Andererseits fand MENZER (172) bei Hauyn, Nosean und Sodalith identische Diagramme, bei Lasurit ein ganz anderes Bild, woraus er schließt, daß letzterer nicht isomorph zu den anderen Mineralien dieser Gruppe ist. Da diese Ähnlichkeit auch aus einer neuen Arbeit von BARTH (204) hervorgeht, zeigt sich auch hier wieder, daß DEBYE-SCHERRER-Diagramme wegen ihrer Vieldeutigkeit nicht allgemein als zwingendes Beweismittel für Nichtidentität gelten dürfen.

Schließlich hat BARTH in einer zusammenfassenden Arbeit die Struktur dieser Mineralien nochmals überprüft und kommt zu dem Ergebnis, daß Sodalith, Nosean und Hauyn eine prinzipiell gleiche Struktur im Rahmen der Raumgruppe  $T_d^2$  besitzen, wobei die  $Si$ - und  $Al$ -Ionen über eine 12zählige Punktlage verteilt sind<sup>1</sup>. Damit wird die beobachtete Isomorphie auch strukturell verständlich.

Die Projektion dieser Struktur auf eine Würfel­fläche ist in Abb. 44 gezeichnet. Jedes  $Si^{+4}$ - bzw.  $Al^{+3}$ -Ion ist von 4  $O^{-2}$ -Ionen nahezu

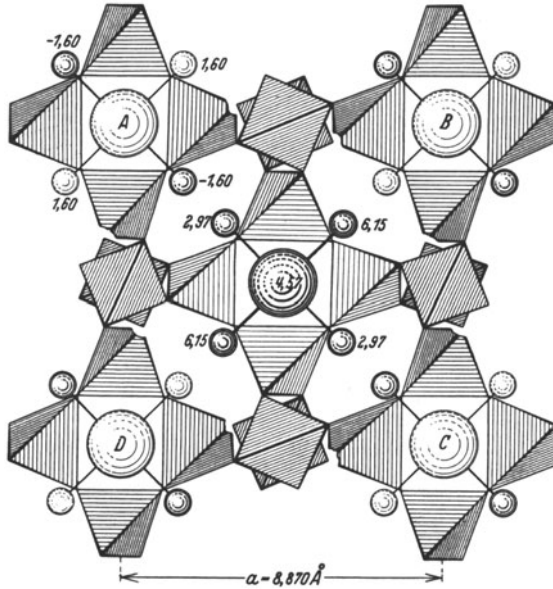


Abb 44. Sodalith (nach PAULING). Projektion der Basisgruppe  $\|c = 8,870 \text{ \AA}$ .  $[AlO_4]$ -Tetraeder größer gezeichnet als  $[SiO_4]$ -Tetraeder. Große Kugeln stellen  $Cl^-$  bzw.  $SO_4^{--}$ -Ionen, kleine Kugeln  $Na^+$ - bzw.  $Ca^{++}$ -Ionen dar. Die tetraedrische  $[ClNa_4]$ -Baugruppe mit  $Cl^-$  bzw.  $SO_4^{--}$  in  $1/2 c = 4,435 \text{ \AA}$  (in der Abbildung c fälschlich als  $9,14 \text{ \AA}$  angenommen) ist dunkler schraffiert als die höherliegende Baugruppe mit  $Cl^-$  bzw.  $SO_4^{--}$  in Höhe 0. Die Zahlen geben die Höhe der  $Na^+$ -Ionen in  $\text{ \AA}$  an. (Bedeutung der abgebrochenen Tetraederecken wie in Abb. 43.)

tetraedrisch im mittleren Abstand von  $1,60 \text{ \AA}$  bzw.  $1,74 \text{ \AA}$  umgeben. Die  $Na^+$ -Ionen sind an je 4 Anionen gebunden, nämlich an 1  $Cl^-$  im Abstand  $2,70 \text{ \AA}$  (gegenüber  $2,81$  im  $NaCl$  in Sechserkoordination) und an 3  $O^{-2}$ -Ionen im Abstand  $2,36 \text{ \AA}$ . Jedes  $O^{-2}$ -Ion ist im Kontakt mit 1  $Si^{+4}$  und 1  $Al^{+3}$  und 1  $Na^+$ , jedes  $Cl^-$ -Ion wird von einer tetraedrischen Gruppe von 4  $Na^+$ -Ionen umgeben, so daß die elektrostatischen Valenzregeln erfüllt sind.

Darnach kann ebenso wie beim Cancrinit und Skapolith in der Struktur keine Bestätigung der Doppelsalzformel gefunden werden, vielmehr sind die 2  $NaCl$ -Ionen des „Salzrestes“ vollkommen struk-

<sup>1</sup> Beim reinen Sodalith konnte röntgenographisch keine Entscheidung zwischen  $T_d^2$  und  $T_d^1$  getroffen werden.

turell gleichwertig mit den übrigen 6  $Na^+$ -Ionen im Silikatgerüst. Die Komponenten sind darnach wie folgt zu schreiben (bezogen auf den gezeichneten kubischen Elementarkörper mit zwei Molekülen), im Rahmen der Raumgruppe  $T_d^2$ <sup>1</sup>:

- I.  $[Al_6Si_6O_{24}]Na_8Cl_2$  Sodalithkomponente.
- II.  $[Al_6Si_6O_{24}]Na_8SO_4$  Noseankomponente.
- III.  $[Al_6Si_6O_{24}]Ca_4SO_4$  Hauynkomponente.

An Stelle des  $Na^+$  kann isomorph etwas  $K^+$  und  $Ca^{+2}$  treten, an Stelle von  $Cl'$ ,  $SO_4''$  möglicherweise  $H_2O$  bzw.  $(OH)_2$ , da häufig ein beträchtlicher Wassergehalt festgestellt wurde<sup>2</sup>. Ferner können die  $Si^{+4}$ - und  $Al^{+3}$ -Ionen des Netzwerkes sich gegenseitig bis zu einem gewissen Grade ersetzen, was besonders bei den synthetischen Ultramarinen der Fall ist.

Es sind dann noch Komponenten, wie z. B.

- IV.  $[Al_4Si_8O_{24}]Ca_4(SO_4)_2$ ;  $[Al_4Si_8O_{24}]Na_8(SO_4)_2$ ;
- V.  $[Al_3Si_9O_{24}]Na_4Cl$ ;
- VI.  $[Al_2Si_{10}O_{24}]Na_4SO_4$

nach dem Strukturbild möglich, die allerdings bisher nicht in Betracht gezogen wurden. Während im Sodalith alle beide verfügbaren Hohlräume mit Anionen besetzt sind, so daß Baugruppen  $[ClNa_4]$  entstehen, ist dies im Nosean und Hauyn nicht mehr der Fall. Im Hauyn ist nur eine Baugruppe  $[SO_4Ca_4]$  vorhanden; im Nosean verteilen sich die 8  $Na$ -Ionen um die  $SO_4$ -Gruppe so, daß 4  $Na$ -Ionen an je 4  $O$ -Ionen gebunden, im Abstand 2,30 und 2,42 Å je einer Tetraederfläche gegenüberstehen. 4 weitere an je 6  $O$ -Ionen im Abstand 2,36 und 2,92 gebunden, kommen dadurch, daß sie etwas nach dem Zentrum des  $SO_4$ -Tetraeders hinrücken, je einer Tetraederecke ( $O$ -Ion) gegenüberzuliegen; es entsteht also insgesamt eine Baugruppe  $[SO_4Na_8]$  (vgl. BARTH 204). Damit lassen sich auch die beobachteten Umwandlungen dieser Mineralien erklären<sup>3</sup>. In der Abb. 45 ist zur näheren Erläuterung und zum Vergleich mit der Struktur von Cancrinit und Davyn eine Projektion der Sodalithstruktur parallel zur trigonalen Achse gezeichnet, aus der die Größe des zentralen Hohlraums ersichtlich wird.

Diese aus der Struktur abgeleiteten Formeln bestätigen im Gegensatz zur Cancrinit- und Davyngruppe nicht die von L. H. BORGSTRÖM

<sup>1</sup> Wobei von der Symmetrieänderung beim isomorphen Ersatz von  $Si^{+4} \rightarrow Al^{+3}$  in Viererkoordination im Hinblick auf ihre Geringfügigkeit und schwierige Erkennung abgesehen wird.

<sup>2</sup> Wegen des relativ festen Einbaues der komplexen Anionen  $SO_4''$  erklärt sich auch das Fehlen des  $CO_3''$  in den Mineralien der Sodalithgruppe, da bei beliebiger aber festgehaltener Lage der ebenen  $CO_3''$ -Gruppe eine kubische Struktur erst bei Vorhandensein von mindestens 4  $CO_3''$ -Gruppen im Elementarkörper aufgebaut werden kann.

<sup>3</sup> Nach PAULING (50a) läßt sich Hauyn beim Erhitzen in geschmolzenem  $NaCl$  in Sodalith, dieser beim Erhitzen in geschmolzenem  $Na_2SO_4$  leicht in Hauyn umwandeln (vgl. 143).

(s. oben) geäußerte Ansicht des atomaren Atomersatzes, wenigstens solange die kubische Symmetrie beibehalten wird. Es soll aber hier nicht näher darauf eingegangen werden<sup>1</sup>.

Besonders bei den synthetischen Ultramarinen tritt ein Austausch der Basen (z. B.  $Na^+ \rightarrow Ag^+$ ,  $Li$  usw.) und der in den Hohlräumen relativ lose eingelagerten Radikale mit Lösungslionen leicht ein<sup>1</sup>, wie die Existenz von Alkalisilberultramarinen mit ( $Na$ ,  $K$ ,  $NH_4$ ,  $Rb$ ,

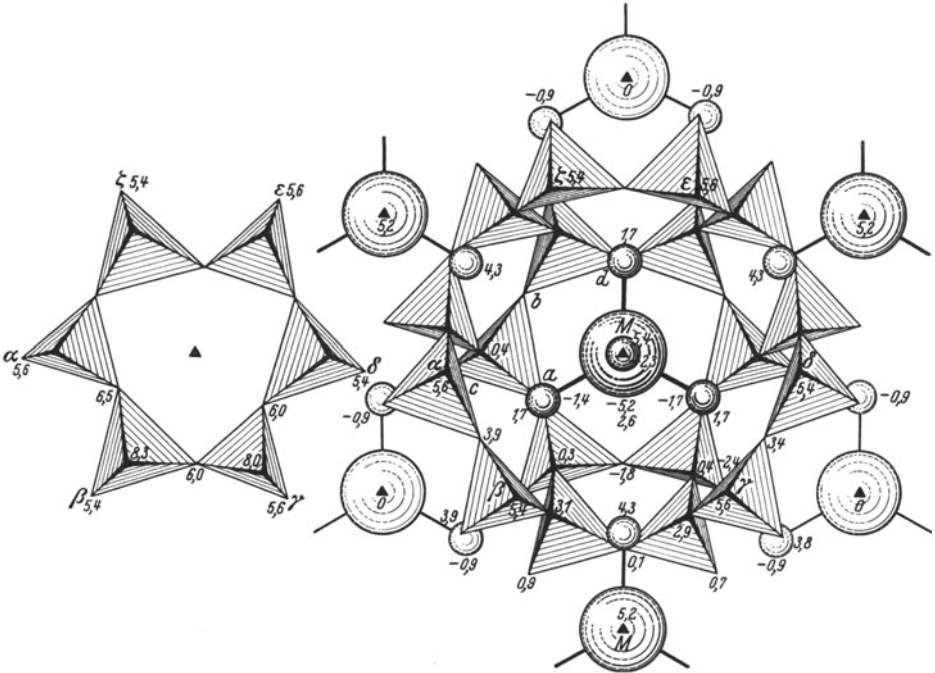


Abb. 45. *Sodalith* (nach PAULING). Teilprojektion der Basisgruppe  $\parallel c' = 15,9 \text{ \AA}$ . Einzelheiten wie in Abb. 44. Zwecks Einblick in den zentralen Hohlraum ist der Deckel links gesondert gezeichnet; er ist auf die Spitzen  $\alpha - \zeta$  aufzusetzen. Die ganze Struktur wird erhalten, wenn die Abbildung in der Richtung  $MM$  um den Betrag  $(MM)$  verschoben und der Schwerpunkt um jeweils  $\frac{1}{3}c' = 5,3 \text{ \AA}$  gehoben wird. Die Verbindungslinien der außenliegenden  $C'$ -Ionen bilden die Mittelkanten eines Rhomboeders.

$Cs'$ ), von Ultramarinderivaten mit ( $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ) und mit organischen Gruppen, wie z. B. Penta- $n$ -Buthylsilberultramarin beweist, wobei durch die Substitutionen das Grundsilikatgerüst der Mischkristalle nicht wesentlich verändert wird aber sehr interessante morphotropische Effekte auftreten (JAEGER und VAN MELLE)<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Auch die von BORGSTRÖM (170) angenommenen Komponenten  $3 Na_9Al_2Si_2O_8 \cdot 2 CaSO_4$  und  $3 CaAl_2Si_2O_8 \cdot 2 CaSO_4$  lassen sich mit kubischer Symmetrie im Rahmen der besprochenen Struktur nicht vereinbaren.

<sup>2</sup> Es wäre sehr interessant, die Symmetrie dieser Substitutionsprodukte, besonders mit organischen Radikalen näher zu studieren, da sich, ähnlich wie bei den Alaunen, vielleicht Hinweise auf Rotationsbewegungen der eingelagerten Gruppen ergeben könnten [vgl. L. PAULING (205), E. SCHIEBOLD (211)].



Aus der chemischen Koordinationsformel und der Struktur geht hervor, daß die kubischen Mineralien der Sodalithgruppe einerseits, der hexagonalen Davyn-Cancrinitgruppe andererseits im Verhältnis einer Dimorphie stehen (vgl. A. GOSSNER).

In beiden Strukturen bilden Sechseringe von Tetraedern abwechselnde Schichten  $\parallel(111)$  bzw.  $\parallel(0001)$  mit der Höhe  $H = 2,65 \text{ \AA}$  [Tetraederkante  $(Al + Si)O_4$  — im Mittel  $2,65 \text{ \AA}$ ].

Nosean	Davyn
$a' = a_0\sqrt{2} = 13,1 \text{ \AA}; a_0 = 9,15 \text{ \AA}$	$a = 12,80 \text{ \AA}$
$1/2 c' = 1/2 a_0\sqrt{3} = 7,95 \text{ \AA} = 3 \cdot 2,65 \text{ \AA}$	$c = 5,35 \text{ \AA} = 2 \cdot 2,675 \text{ \AA}$

Im Davyn ist jede dritte Tetraederschicht wieder mit der ersten identisch, im Nosean erst die vierte, entsprechend einer hexagonalen bzw. kubischen Translationsgruppe. Ähnliches gilt für die Umwandlung kubischer  $\alpha$ -Cristobalit  $\rightleftharpoons$  hexagonaler  $\alpha$ -Tridymit (vgl. S. 238).

Anschließend an die Erörterungen auf S. 230 können wir wieder darnach fragen, wie sich die behandelten kubischen Gerüststrukturen ändern, wenn an Stelle von  $Al^{+3}$  zweiwertige isomorphe Ionen, wie z. B.  $Be^{+2}$  in das Tetraedergerüst eingeführt und weiter die Alkali- bzw. Erdalkaliionen durch kleinere Kationen ersetzt werden. Als Beispiel seien die Mineralien der Helvingruppe genannt.

## 2. Helvingruppe.

TH. BARTH (173) hat aus der Ähnlichkeit der DEBYE-SCHERRER-Diagramme geschlossen, daß Helvin  $(Mn, Fe, Zn)_4Be_3Si_3O_{12}S$  und Sodalith strukturell nahe verwandt sind. Die Raumgruppe ist  $T_d^2$ , was auch von GOTTFRIED (174) bestätigt wurde. L. PAULING (50a) hat nachgewiesen, daß eine dem Sodalith ähnliche Struktur mit den Röntgendiagrammen verträglich ist. Die  $Al^{+3}$ -Ionen in dem tetraedrischen Netzwerk werden durch  $Be^{+2}$ -Ionen ersetzt, die  $Na^+$  durch  $Mn^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$  und  $Cl'$  durch  $SO_4''$ , womit im ganzen eine Verkleinerung der Gitterdimensionen verbunden ist.

Der morphologisch und chemisch ähnliche Danalith enthält hauptsächlich  $Zn^{+2}$  an Stelle von  $Mn^{+2}$  im Helvin.

Es sei noch bemerkt, daß entgegen der üblichen Zusammenstellung der Sodalith- und Helvingruppe mit der Granatgruppe keine strukturellen Beziehungen vorhanden sind, es sei denn, daß man gewisse Granatkomponenten, wie z. B. Spessartin  $(Mn_3Al_2Si_3O_{12})$ , vgl. Tabelle I) in Anbetracht der möglichen Existenz von  $MnO_4^-$ , Tetraedern“ als Tetraedergerüste auffaßt, wonach die obige Formel als  $Al_2[Mn_3Si_3O_{12}]$  zu schreiben wäre.

### d) Tetragonale bzw. pseudotetragonale räumliche Tetraederverbände.

In ähnlicher Weise wie die Ringe aus je 6 Tetraedern bei den hexagonalen bzw. pseudohexagonalen Strukturen sind bei den tetragonalen bzw. pseudotetragonalen Strukturen Ringe aus je 4 und

8 Tetraedern charakteristische Bauelemente. Dabei sind prinzipiell wieder zwei Fälle denkbar: a) Die Ringe sind geschlossen, so daß ihre Symmetrie einer der tetragonalen Kristallklassen bzw. ihren Untergruppen entspricht. b) Die Ringe sind offen, wegen des Auftretens von Schraubenachsen oder Gleitspiegelebenen, wodurch wieder unbegrenzte Ketten z. B. um eine tetragonale Schraubenachse herum zustande kommen. Verknüpft man die Ringe bzw. Spiralen an den noch freien Tetraederecken in passender Weise, so entstehen räumliche Tetraederverbände mit tetragonaler bzw. pseudotetragonaler Symmetrie.

### a) Systemsymmphe Tetraedergüste.

Ein solcher Ring aus 4 verbundenen Tetraedern entspricht isoliert der Zusammensetzung  $[Si_4O_{12}]$ ; im Verband, wo jede Sauerstoffecke

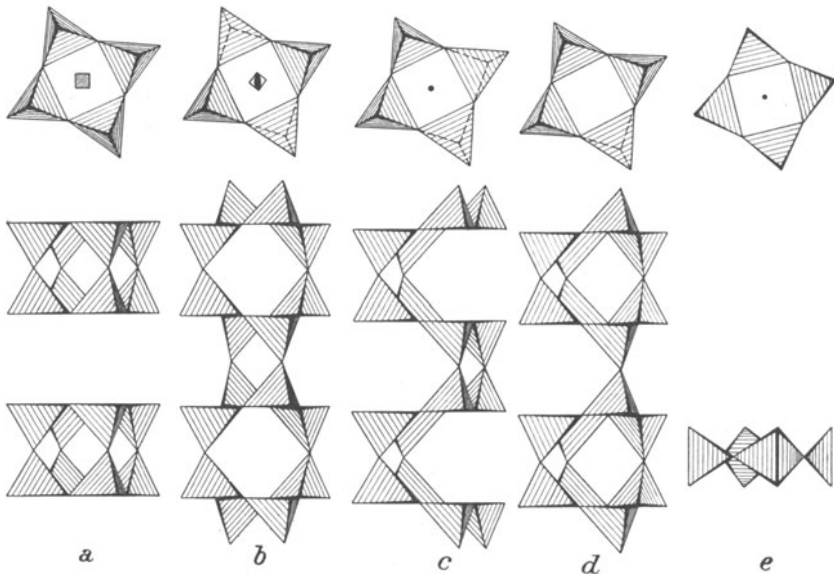


Abb. 46. Verschiedene Formen von Viererringen  $[Si_4O_{12}]$  und Art ihrer Verknüpfung zu unbegrenzten Ketten und räumlichen Tetraedergüsten.

*a* Alle Tetraeder mit der Spitze nach oben. *b* Abwechselnde Tetraeder mit der Spitze nach oben. *c* Zwei benachbarte Tetraeder mit der Spitze nach oben. *d* Drei Tetraeder mit der Spitze nach oben. *e* Alle Tetraeder mit der Kante parallel zur Projektionsrichtung. Obere Hälfte der Abbildung: Projektion auf die Ringebene, untere Hälfte: Projektion senkrecht zur Ringebene.

eines Tetraeders zugleich einem anderen Tetraeder angehört, wird das Verhältnis  $Si:O = 1:2$ , entsprechend der Formel  $[Si_{4n}O_{8n}]$  des Anionenfachwerkes. Von Bedeutung sind die verschiedenen möglichen Lagen der Tetraeder in den gekoppelten Ringen, wie sie in der Abb. 46 angedeutet sind<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Vgl. E. SCHIEBOLD (175).

Als wichtigste Fälle seien hier folgende genannt:

a) Alle Tetraeder liegen mit der Spitze nach oben bzw. nach unten. Es entstehen Schichtengitter, welche ein tetragonales bzw. pseudotetragonales Analogon zu den Glimmerstrukturen darstellen (z. B. im Apophyllit, Abb. 32 und 46a). Vereinigt man je zwei Tetraedernetze mit nach oben bzw. unten gerichteten Spitzen, so entstehen Schichtengitter aus Doppeltetraederschichten mit der Zusammensetzung  $Si_{4n}O_{8n}$ , worauf aber hier nicht näher eingegangen sei (vgl. F. LAVES 46). Im allgemeinen erhält man aber auf diese Weise keine drei dimensional Tetraederverbände<sup>1</sup>.

b) Die Tetraeder eines Ringes liegen zum Teil mit der Spitze nach oben, zum Teil mit der Spitze nach unten. Besonders wichtig ist hier der Fall, wo die Spitzen abwechselnder Tetraeder nach oben bzw. nach unten gerichtet sind, so daß z. B. die Symmetrie  $S_4$ ,  $V_4$  oder einer Untergruppe resultiert (Abb. 46b, Ringe um  $E$  und  $M$  in der Abb. 52). Durch Vereinigung der abwechselnd nach oben und unten gerichteten Tetraederspitzen übereinanderliegender Viererringe entstehen unendliche Ketten der Zusammensetzung  $(Si_{4n}O_{10n})$  parallel zur  $c$ -Achse. Die Identitätsperiode in dieser Richtung beträgt dann maximal ungefähr  $4 \times$  Tetraederhöhe = etwa 8,4—8,6 Å. Solche Ketten treten z. B. im Gitter des Skapoliths, aber auch in feldspatähnlichen Strukturen auf (vgl. unten sowie Abb. 49).

c) Ein anderer hierher gehöriger Fall ist der, wo in einem Viererring die Spitzen zweier benachbarter Tetraeder nach oben, die der beiden anderen nach unten gerichtet sind (Abb. 46c). Diese Anordnung würde, wenn alle oder je zwei Tetraeder gleichwertig sind, zentrosymmetrisch sein mit Bezug auf ein in der Ringebene liegendes Symmetriezentrum. Die Vervielfältigung zu einer endlosen Kette parallel zur  $c$ -Achse kann hier entweder durch Spiegelung an Ebenen  $\parallel$  (001) geschehen, wie z. B. beim Danburit (Abb. 51) (MACHATSCHKI und DUNBAR 49a), oder durch Spiegelung an dazwischenliegenden Symmetriezentren, wie z. B. beim Feldspat-, speziell beim Anorthitgitter (E. SCHIEBOLD, Abb. 50). Die Höhe der  $c$ -Achse (Periode der Ketten) entspricht auch hier nahezu der vierfachen Tetraederhöhe ( $4 \cdot 2,15 = 8,6$  Å), ihre Zusammensetzung im isolierten Zustand wäre wieder  $(Si_{4n}O_{10n})$ , durch die Verknüpfung der freien Ecken entsteht  $[Si_{4n}O_{8n}]$ .

d) Wenn drei Ecken des Viererrings nach oben und eine nach unten gerichtet ist, so entsteht die in Abb. 46d gezeichnete Baugruppe

<sup>1</sup> Wenn man dagegen in Abb. 46a mit den freien Ecken der gezeichneten  $[Si_8O_{20}]$ -Gruppen identische Gruppen verknüpft, so daß die Schwerpunkte benachbarter Gruppen abwechselnd in der Höhe 0 und  $1/2$  liegen, so resultiert wieder ein räumliches Tetraedergerüst mit tetragonaler bzw. pseudotetragonaler Symmetrie (z. B. in der R. Gr.  $D_{4h}^6$ ). Man erhält davon leicht eine Vorstellung, wenn man die Abb. 32 (Apophyllit) an den freien (nach oben und nach unten gerichteten) Tetraederecken spiegelt. Die Zusammensetzung des Silikatgerüsts entspricht  $[(Si, Al)_{16}O_{32}]$  ( $a =$  etwa 9,00 Å,  $c =$  etwa 8,6 Å; also feldspatähnliche Dimensionen) (vgl. E. SCHIEBOLD 176).

(Symmetrie maximal  $C_s$ ), die offenbar einen Übergang zum Schichtengitter bildet.

e) Schließlich können die vier Tetraeder eines Ringes so liegen, daß je zwei Kanten eines jeden Tetraeders abwechselnd parallel und senkrecht zu (001) liegen (Symmetrie maximal  $D_{4h}$ ). Solche Ringe treten als Bauelemente im Skapolithgitter auf (vgl. die Ringe um die Ecken  $A, B, C, D, O$  in Abb. 52). Ein Aufbau der Ringe zu unendlichen Ketten parallel zu  $c$ -Achse durch Verknüpfung der freien Ecken findet aber hier anscheinend nicht statt, wahrscheinlich weil die vertikal übereinanderliegenden Tetraederzentren zu geringe Entfernung erhalten würden, so daß das Gerüst instabil wird<sup>1</sup>.

Die in Abb. 46 gezeichneten Viererringe bzw. die unendlichen Ketten parallel zur  $c$ -Achse sind nun an den außen befindlichen freien Ecken so zu verknüpfen, daß jede Ecke je zwei Tetraedern gemeinsam ist, wodurch ein räumliches Netzwerk mit der Zusammensetzung  $[Si_{4n}O_{(10n-2n)}] = [Si_{4n}O_{8n}]$  entsteht. Am einfachsten und regelmäßigsten wäre eine Anordnung, bei welcher je vier Viererringe einen großen regulären Achterring bilden, wie in Abb. 3b gezeichnet (Idealfall). Die Erfahrung lehrt aber, daß diese Achterringe durch eingelagerte Kationen (Alkali- oder Erdalkalitionen) meistens deformiert sind, so daß die Netze bzw. Gitter in der Horizontalprojektion wie in den Abb. 47—52 erscheinen, wie es bereits beim Apophyllit erörtert wurde.

### 1. Feldspatgruppe.

Zu den Strukturen mit pseudotetragonalen räumlichen Tetraederfachwerken sind besonders die wichtigen Mineralien der Feldspatgruppe zu rechnen.

In einer größeren im Druck befindlichen Arbeit (175), über deren Einzelergebnisse bereits mehrfach vom Verfasser berichtet worden ist (43, 43a), wurde die Struktur der Feldspäte röntgenographisch untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß die monoklinen Feldspäte auf einem Basisflächen-zentrierten vierfach primitiven Elementarkörper zu beziehen sind, dessen Kanten den kristallographischen Achsen  $a, b, c$  parallel liegen.

Die „pseudokubische“, besser „pseudotetragonale Symmetrie der Feldspäte“, die schon von GROSSMANN, WALLERANT, v. FEDOROW, FRIEDEL u. a. aus kristallographischen Untersuchungen erschlossen wurde, tritt auch in den feinbaulichen Verhältnissen auffällig hervor. Wählt man die kristallographischen Richtungen  $[112]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}2]$  und  $[100]$  als neue strukturelle Achsen, so ist der gebildete Elementar-

<sup>1</sup> Dagegen ließe sich durch geeignete Verknüpfung identischer Viererringe an den freien Ecken, ähnlich wie in Abb. 52, eine tetragonal innenzentrierte Struktur erhalten, die nicht unwahrscheinlich ist.

körper mit 4 Molekülen Feldspatsubstanz innenzentriert und in seinen Dimensionen einem Würfel ähnlich<sup>1</sup> [vgl. Abb. 47 ( $AC'A'C''$ )].

In zweiter Näherung ist der Bau der Feldspäte pseudotetragonal, worauf besonders die Winkel und Parameterverhältnisse (in der Zone der pseudotetragonalen  $a$ -Achse), ebenso wie die Flächenentwicklung, Spaltbarkeit, thermische Ausdehnung und die Lage der ersten Mittellinie hinweisen. In der Tabelle 4 sind die Gitterkonstanten auf einen allseitig flächenzentrierten pseudotetragonalen Elementarkörper mit

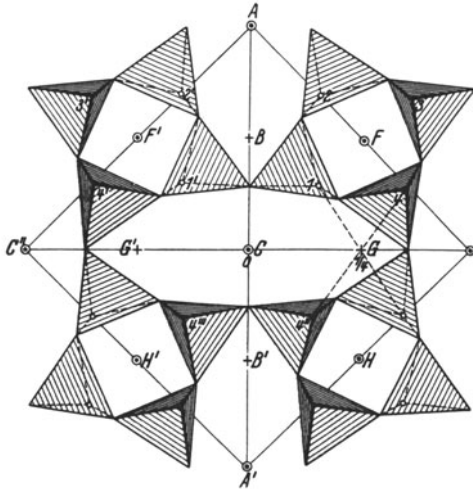


Abb. 47a.

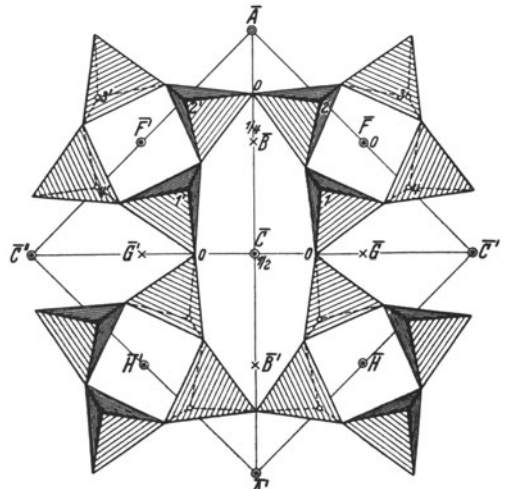


Abb. 47b.

Abb. 47a und 47b. Pseudotetragonale Netze der Zusammensetzung  $[Si_6O_{20}]$  nach Typus Abb. 46 c. Abb. 47a. Schwerpunkt des Netzes in Höhe 0. Abb. 47b. Schwerpunkt des Netzes in Höhe  $\frac{1}{2}c' = 4,2 \text{ \AA}$ . Projektion parallel zur pseudotetragonalen Achse  $c' = 8,4 \text{ \AA}$ . Die kleinen Doppelkreise bedeuten Symmetriezentren in Höhe 0 und  $\frac{1}{2}c'$ , die kleinen Kreuze bedeuten Symmetriezentren in Höhe  $\frac{1}{4}c'$  und  $\frac{3}{4}c'$ . (Bei den Tetraedern, die mit der Spitze nach unten gerichtet sind, ist diese durch einen kleinen Kreis markiert.)

8 Molekülen ( $KAlSi_3O_8$ ) bezogen, dessen Kanten  $a_0, b_0, c_0$  zu den Richtungen  $[\bar{1}02]$ ,  $[010]$  und  $[100]$  parallel liegen (vgl. Abb. 49).

In einer ausführlichen Untersuchung, auf die an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden kann, wurde die Atomanordnung der Feldspatstruktur in erster Annäherung hergeleitet<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Es soll hier nicht auf die engen Beziehungen dieses pseudokubischen Baues zu den kristallographischen Gesetzmäßigkeiten (Formenentwicklung, Zwillingsgesetze, Parallelverwachsungen usw.) eingegangen werden, indem auf die ausführliche Untersuchung hingewiesen wird (43). Vgl. ferner E. SCHIEBOLD (175). Auch die Röntgeninterferenzen sind mit diesem Verhalten in erster Näherung im Einklang.

<sup>2</sup> Von F. MACHATSCHKI wurde vermutet, daß das Feldspatgitter „in der Anordnung seiner Bausteine einem reinen  $SiO_2$ -Gitter grundsätzlich entsprechen muß“ (40). Experimentell wurde aber in den Feldspäten ein ganz neuer Typus der Atomanordnung gefunden, der weder mit dem Quarzgitter, noch mit dem Gitter des Tridymits oder mit dem des Cristobalits identisch ist, so daß der von MACHATSCHKI geprägte Ausdruck „Feldspattypus“ für Struktur mit Viererkoordination der Al-Atome irreführend ist (vgl. P. NIGGLI und BRANDENBERGER).

Es ergab sich, daß die Struktur aus geschlossenen Viererringen von Tetraedern aufgebaut ist, wie sie z. B. auch im Danburitgitter auftreten. Die Diskussion der verschiedenen Lagen der Tetraederspitzen, die zu je einem Ring gehören — entsprechend den auf S. 247 betrachteten Möglichkeiten — ergibt, daß, wenn die  $Si_4O_{12}$ -Gruppe nicht von vornherein zentrosymmetrisch aufgebaut ist, von den zugehörigen 12  $O$ -Atomen 4  $O$ -Atome in den Symmetriezentren liegen müssen, was dem in Abb. 47 a projizierten räumlichen Tetraederverband entspricht,

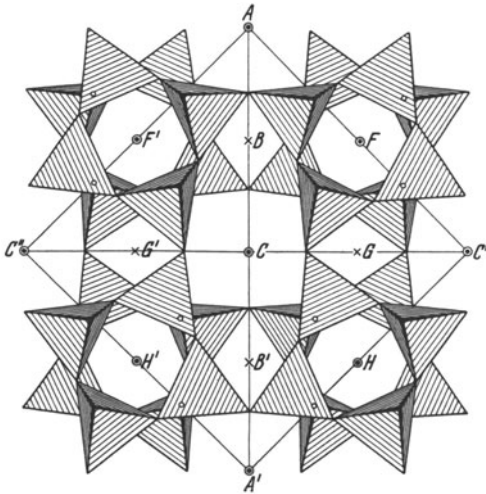


Abb. 48a. Tetraedergitter im Feldspat (Projektion  $\parallel c' = 8,41 \text{ \AA}$ ). Anordnung I (nach SCHIEBOLD). Diese Abbildung entsteht aus Abb. 47a und b durch Übereinanderlegen der beiden Netze und Verknüpfung der freien oberen und unteren Tetraederspitzen. Das Gerüst hat (pseudo)-monokline Symmetrie entsprechend der Raumgruppe  $C_{2h}^3$ . (Bezeichnung wie in Abb. 47a, b.)

wenn die Ecken der Viereringe z. B. in die Zentren  $BGB'G'$  gelegt werden. Diese Anordnung entspricht einer Feldspatstruktur mit streng monokliner Symmetrie, die zuerst in den Veröffentlichungen des Verfassers beschrieben wurde. Sie erklärt auch das Verhalten der Röntgeninterferenzen im großen und ganzen, weicht aber in der Größe der Entfernungen der Alkaliionen von den benachbarten  $O$ -Ionen von den normalen Abständen ab, und vermag nicht die feineren Abstufungen im Verhältnis der Intensitäten wiederzugeben. Wenn dagegen der Vierering zentrosymmetrisch ist, so besteht die Möglichkeit,

seinen Schwerpunkt in ein Symmetriezentrum, z. B. in  $\bar{F}$  in der Abb. 47a zu legen. Bei beliebiger Lage des Ringes würden zu viel  $O$ -Atome gebraucht, es läßt sich aber, wie Abb. 47a, b zeigen, leicht eine Stellung bzw. eine zu ihr spiegelbildliche Stellung finden, in welcher die vier Eck- $O$ -Ionen mit entsprechenden Ecken von drei weiteren Ringen mit den Symmetriezentren in  $F', H, H'$  zusammenfallen, so daß eine Baunetzgruppe  $[Si_8O_{20}]$  in der Ebene (Höhe  $O$ ) entsteht (ausgezogene Tetraeder der Abb. 47a). Durch Inversion an den Symmetriezentren (+)  $B, B', G, G'$  entsteht daraus ein zweites kongruentes Baunetz  $[Si_8O_{20}]$  mit den Symmetriezentren in den Punkten  $\bar{F}, \bar{F}', \bar{H}, \bar{H}'$  (Abb. 47b). Die Dimensionen des Gitters ermöglichen es nun, durch kleine Drehungen der relativ starren Tetraeder je zwei aufeinander zugekehrte Ecken (1, 2, 3, 4; 1', 2', 3', 4') (im ganzen 8 Ecken pro Elementarkörper) der beiden Ringnetze zu vereinigen, so daß ein

Doppelnetz (räumlicher Tetraederverband) mit der Zusammensetzung  $[Si_{16}(O_{40-8})] = [Si_{16}O_{32}]$  entsteht (vgl. Abb. 48a).

Bei der Zusammenfügung der Doppelringe um je zwei Symmetriezentren, z. B. um  $F$  und  $F'$  ergeben sich wiederum zwei Möglichkeiten:

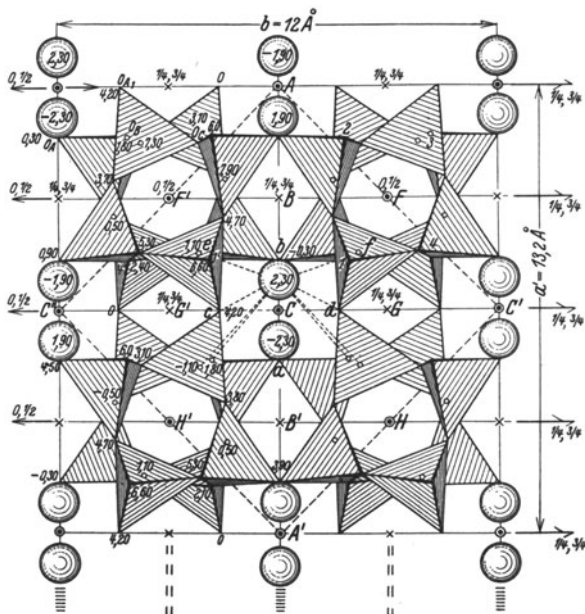


Abb. 48b. Dasselbe Tetraedergerüst im Sanidin ( $KAlSi_4O_8$ ) (nach TAYLOR). (Projektion  $\parallel c' = 8,6 \text{ \AA}$ .) Die Tetraeder sind etwa aus der idealen Lage herausgedreht, infolge der Bindung der eingebauten  $K'$ -Ionen (große Kugeln). Die Zahlen geben die Höhe der Atome in  $\text{\AA}$ -Einheiten parallel zur Projektionsrichtung an. Die nach vorn gerichtete  $a'$ -Achse bildet mit der Projektionsrichtung den spitzen Winkel  $80^\circ 18'$  (vgl. Abb. 43). Der pseudotetragonale Elementarkörper mit den angegebenen Achsen ist allseitig flächenzentriert und enthält 8 Moleküle  $KAlSi_4O_8$ . Der durch das „Quadrat“  $AC'A'C''$  im Grundriß projizierte Elementarkörper ist innen zentriert und enthält 4 Moleküle  $KAlSi_4O_8$ . Die Abbildung ist im Rahmen der Symmetrie der Raumgruppe  $C_{2h}^3$  gezeichnet. Es bedeuten  $\rightarrow 0, 1/2$  zweizählige Drehungsachsen in 0 und  $1/2 c' = 4,3 \text{ \AA}$ ;  $\rightarrow 1/4, 3/4$  zweizählige Schraubenachsen in  $1/4$  und  $3/4 c'$ ;  $||$  Spiegel Ebenen  $|| (010)$ ;  $===$  Orthogleitebenen  $|| (010)$ . (Bezeichnung der Symmetriezentren wie in Abb. 47.)

1. Können entsprechende freie Ecken 1—4, 1'—4' der zu vereinigenden Tetraeder in der Projektion so liegen (wie in Abb. 47a), so daß z. B. die Ecken 4 und 4'' durch das Symmetriezentrum  $G$  ineinander übergeführt werden.

2. Können die Ecken (1—4, 1'—4') 4 und 4'' speziell so liegen wie in Abb. 50a<sup>1</sup>.

Im ersteren Falle entsteht eine „pseudomonokline“ Struktur, die streng der Symmetrie der Raumgruppe  $C_{2h}^3$  zugeordnet werden könnte,

<sup>1</sup> Je nach der Lage dieser O-Atome ergeben sich andere Lagenmannigfaltigkeiten, aber keine prinzipiell neuen Verknüpfungen.

wenn alles  $Al$  gegen  $Si$  ausgetauscht wäre. In der Abb. 48a ist die Projektion einer derartigen pseudomonoklinen Struktur parallel zur pseudotetragonalen ( $a$ )-Achse des oben beschriebenen pseudokubischen Elementarkörpers wiedergegeben. Diese Struktur kann dem Kalifeldspat zugeschrieben werden, der hiernach nur pseudomonoklin ist, da

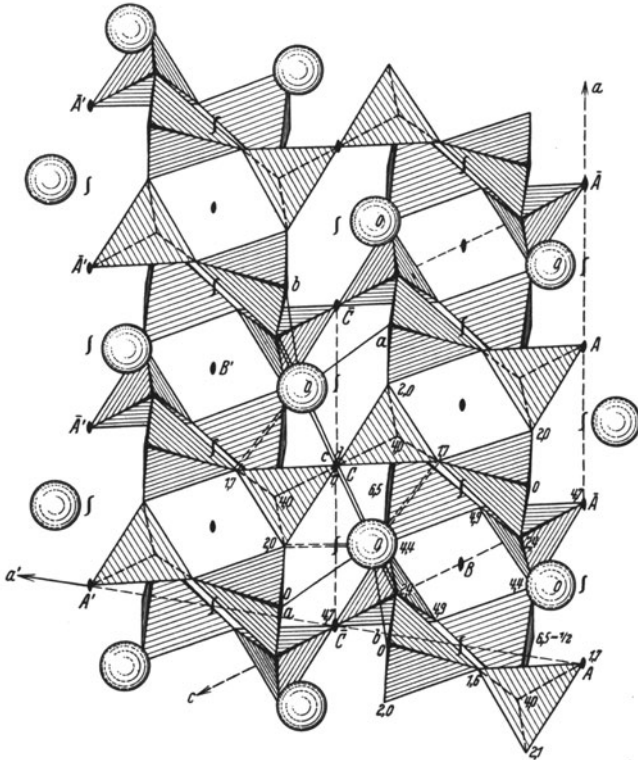


Abb. 49. *Sanidin*. Projektion der Teilstruktur  $\parallel b = 13,07 \text{ \AA}$ . Es ist nur die eine Hälfte des Elementarkörpers (in Abb. 48b durch Zahlen gekennzeichnet) projiziert, die andere Hälfte erhält man durch Spiegelung an der in der Höhe 0 befindlichen Symmetrieebene, in der sich auch die Tetraederspitzen  $a$ ,  $b$  (und identische) sowie die  $K^+$ -Ionen (große Kugeln) befinden. Letztere bilden unter sich ein pseudoehexagonales ebenes Netz. In der Abbildung ist nur die Hälfte der  $K$ -Ionen gezeichnet, die andere Schicht liegt in der Höhe  $1/2 c = 4,3 \text{ \AA}$  über und unter der Tafelenebene. Man erhält ihre Lage leicht mit Hilfe der diagonalen Schraubenachsen ( $\sim$ ). Die Zahlen bedeuten die Tiefen der Atome in  $\text{ \AA}$  unter der Tafelenebene  $(010)_0$ . Die Ecken  $\overline{ACA}$  stellen den Grundriß des gewöhnlichen monoklinen Elementarkörpers mit den Achsen  $a = 8,61 \text{ \AA}$ ,  $b = 13,07 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,26 \text{ \AA}$ ,  $\sphericalangle \beta = 116^\circ 03'$  dar. Die Ecken  $A A' \overline{A} A'$  stellen den Grundriß des pseudotetragonalen Elementarkörpers mit den Achsen  $a' = 13,24 \text{ \AA}$  ( $\parallel [102]$ ),  $b' = 13,07 \text{ \AA}$  ( $\parallel [010]$ ) und  $c' = 8,61 \text{ \AA}$  ( $\parallel [100] = a$ ),  $\beta' = 80^\circ 18'$  dar. Für ein  $K^+$ -Ion sind die Verbindungslinien nach den nächsten 10 Sauerstoffionen eingezeichnet (mit Berücksichtigung der spiegelbildlich liegenden Tetraederecken, was durch = bezeichnet ist).

die mit den Symmetriezentren im Einklang stehende Verteilung der  $Si$ - und  $Al$ -Atome über die Tetraederschwerpunkte im stöchiometrischen Verhältnis 1 : 3 keine streng spiegelsymmetrische Anordnung ermöglicht. Die Kaliumionen liegen in den Hohlräumen der Achterringe<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Ihre genauere Lage vgl. die bezeichnete Arbeit des Verfassers (151).



Neuerdings hat auch W. TAYLOR (178) eine derartige Struktur für den Kalifeldspat (Sanidin) angegeben, die in Abb. 48 b projiziert ist. Die *K*-Ionen liegen in den „Spiegelebenen“ und sind von je 6 *O*-Ionen im mittleren Abstand von 2,85 Å, von 4 weiteren *O*-Ionen im Abstand 3,1 Å umgeben. Die *K*-Ionen bilden unter sich annähernd pseudo-hexagonale Netze mit dem mittleren Abstände von 4,65 Å, wie aus der Projektion || zur *b*-Achse hervorgeht (Abb. 49). Beim

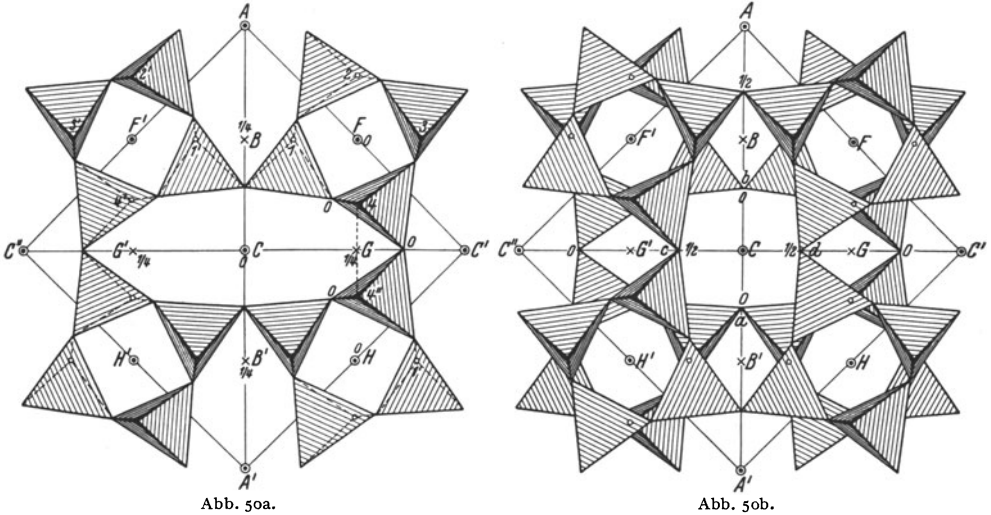


Abb. 50a. Pseudotetragonales Tetraedernetz  $[(Si, Al)_8O_{20}]$  mit zentrosymmetrischen Viererringen. Projektion ||  $a = 8,61$  Å. Schwerpunkt des Netzes in Höhe 0. Bezeichnung der Symmetriezentren wie in Abb. 47. Die Lage der Zentren *B, B', G, G'* bedingt die Lage der Tetraederspitzen (z. B. 4 und 4') zentrosymmetrisch bezüglich *G*). Durch Darüberlegen eines zweiten, identischen Netzes mit dem Schwerpunkt in  $\frac{1}{2}a$  in um  $90^\circ$  verdrehter Stellung und Verknüpfung der freien Ecken 1, 2, 3, 4; 1', 2', 3', 4' entsteht das Tetraedergerüst der Abb. 50b.

Abb. 50b. Tetraedergerüst im Feldspattyp II. Projektion der Basisgruppe ||  $a = 8,6$  Å. Die Alkali- bzw. Kalkalkalitionen liegen in den großen Hohlräumen ähnlich wie beim Feldspattyp I, sind aber in der Abbildung fortgelassen. (Bezeichnung der Symmetriezentren wie in Abb. 47.)

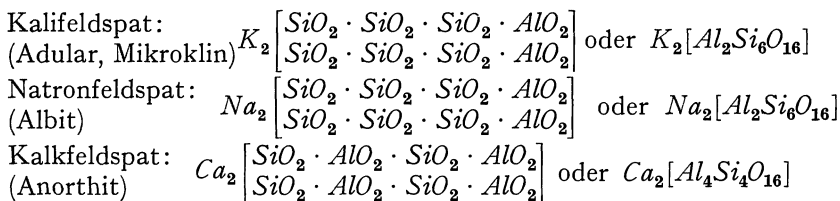
Spalten der Kristalle nach (001) und (010) (vgl. Tabelle 6) werden die *K*-Ionen freigelegt, womit auch das Verhalten des Kalifeldspats bei der Verwitterung im Einklang ist.

Im anderen Falle ist die Struktur nur zentrosymmetrisch. Sie ist vom Verfasser erstmalig (1931) als für den triklinen Anorthit wahrscheinlich beschrieben worden und kann aber auch für die anderen triklinen Feldspäte (Albit, Plagioklase, Anorthit, Mikroklin) zutreffen. Eine Projektion des Anorthitgitters ist in der Abb. 50b gezeichnet.

Zwischen dem Nephelingitter und dem Feldspatgitter besteht ein prinzipieller Unterschied (vgl. 43). Beim Nephelintyp können wegen der bienenwabenähnlichen Gerüststruktur entweder 8 einwertige oder 4 zweiwertige Ionen eingelagert werden, entsprechend einem ziemlich

weitgehenden isomorphen Ersatz von 2  $Na^+$  durch 1  $Ca^{++}$ -Ion (vgl. S. 228). Beim Feldspattypus besteht dagegen wegen des Auftretens von abwechselnden Vierer- und Achterrungen des  $Si-O-Al$ -Netzwerkes nur die Möglichkeit, die Kationen innerhalb der von den Achterrungen gebildeten großen Hohlräume einzulagern, nicht aber gleichzeitig auch innerhalb der Vierergruppe, wie Abb. 48b zeigt. Daher ist in diesem Falle nur ein Ersatz von 1 einwertigen durch 1 zweiwertiges Kation möglich, unter gleichzeitigem Austausch von zwei  $Si^{+4}$ -Ionen durch zwei  $Al^{+3}$ -Ionen. Infolgedessen ist auch die Mischbarkeit mit Nephelin sehr gering (vgl. E. SCHIEBOLD 43).

Die chemischen Formeln der verschiedenen Feldspatarten lassen sich im kristallisierten Zustand schematisch wie folgt schreiben<sup>1</sup>:



Dazu treten noch Komponenten, in denen das  $Ca^{++}$  teilweise oder ganz durch  $Ba^{++}$  (Celsian) oder  $Sr^{++}$  (Strontiumanorthit) ersetzt ist.

Diese Formeln stellen WERNERSche Koordinationsverbindungen im erweiterten Sinne dar, insofern die  $Si$ - und  $Al$ -Ionen zusammen mit den  $O$ -Ionen ein dreidimensional gebautes Anionengerüst bilden, welches als „Kern“ den Alkali- bzw. den Kalkalkalitionen gegenübersteht. (Über den sog. „Kaolinkern“ der Feldspäte vgl. VERNADSKY 179.)

Es sei noch auf die Symmetrie, die Isomorphieverhältnisse und die fragliche Dimorphie der Feldspäte kurz eingegangen, soweit sich auf Grund der Strukturkenntnis schon jetzt eine Aussage machen läßt. Nachdem das vom Verfasser zuerst angenommene Strukturgerüst, in welchem die  $Al$ - und  $Si$ -Atome Punktlagen mit exakt monokliner Symmetrie im Rahmen der Raumgruppe  $C_{2h}^3$  besetzen, aus mehrfachen Gründen zugunsten einer wahrscheinlicheren Anordnung wieder aufgegeben werden muß, kommen für die weitere Betrachtung nur die beiden, oben ausführlich besprochenen, Strukturtypen in Frage, die sich bei prinzipiell gleichartigem Aufbau des Tetraedergerüsts noch in der Verknüpfung der Vierer- und Achterrungen unterscheiden. Im ersten Fall entspricht die geometrische Anordnung der Tetraeder zwar der monoklin-holoedrischen Symmetrie (Raumgruppe  $C_{2h}^3$ ), berücksichtigt man jedoch die chemische Verschiedenheit der

<sup>1</sup> Vgl. auch F. MACHATSCHKI (32), wo die monomolekularen Formeln geschrieben werden. Da aber die kleinste Elementarzelle des Feldspats zwei Moleküle enthält und sich zwanglos auch das chemische Verhalten ergibt, so möchte Verfasser in Übereinstimmung mit C. HINTZE der dimeren Formel den Vorzug geben.

*Al*- und *Si*-Ionen, so läßt sich nur mit dem Verhältnis  $Al:Si = 1:1$  diese Symmetrie streng erreichen; es entspricht aber nur der monokline Celsian dieser Zusammensetzung. Das Verhältnis  $Al:Si = 1:3$  würde mit monokliner Symmetrie nur bei rein statistischem Ersatz verträglich sein, dagegen spricht wieder, daß in den Alkalifeldspaten dieses Verhältnis recht genau eingehalten wird. Es läßt sich aber leicht eine Verteilung angeben, die bei Erhaltung der Translationsgruppe zur triklinen Raumgruppe  $C_1^2$  gehört. Die zweite oben besprochene Anordnung besitzt von vornherein triklin holoedrische Symmetrie, sowohl für die Komponente  $[Al_2Si_6O_{16}]^{-2}$  wie für  $[Al_4Si_4O_{16}]^{-4}$ . Damit ist bewiesen, daß ein streng monokliner Alkali- oder Kalkalkali-Feldspat im Rahmen der angegebenen Struktur überhaupt nicht existieren kann<sup>1</sup> (vgl. E. SCHIEBOLD 43).

Das Problem einer Dimorphie der Feldspate, die schon frühzeitig zur Erklärung der Unterschiede in der Morphologie und Optik von Orthoklas und Mikroklin, später auch bei den anderen Feldspaten (Alling) herangezogen wurde, erscheint beim Eingehen auf die Struktur in einem neuen Lichte. Was das gegenseitige Verhältnis von Orthoklas zu Mikroklin anbetrifft, so hat die Hypothese von MALLARD und MICHEL-LÉVY (180), daß der monokline Kalifeldspat nur ein nach dem Albit- und Periklingesetz submikroskopisch sehr fein verzwilligter trikliner Feldspat (Mikroklin) sei, viele Anhänger gefunden. Die neuen röntgenographischen Untersuchungen haben die triklone Natur des Orthoklasses bestätigt, sie lassen zugleich aber auch eine Erklärung für das beobachtete höher symmetrische Verhalten zu, ohne daß man gezwungen wäre, dafür eine bis ins ultramikroskopische gehende Verzwilligung verantwortlich zu machen (vgl. Anmerkung 1, S. 255). Andererseits ergibt sich daraus nicht mit Notwendigkeit die Identität von Orthoklas und Mikroklin; vielmehr besteht die Möglichkeit, dem Orthoklas (und Sanidin) den (geometrisch) pseudomonoklinen Strukturtyp I, dem Mikroklin (und den anderen triklinen Feldspaten) den triklinen Strukturtyp II zuzuordnen. Wie der Blick auf die Abb. 48, 50 lehrt, ist in beiden Fällen das (*Al*,*Si*)-Tetraedergerüst so wenig verschieden, daß Unterschiede in der Dichte und Spaltbarkeit kaum zu erwarten sind, was mit dem beobachteten Verhalten übereinstimmt. Ferner würde diese Annahme eine Erklärung für die merkwürdigen Mischungsverhältnisse im ternären System Kalifeldspat—Natronfeldspat—Kalkfeldspat ergeben, die bei Annahme einer bei allen Feldspaten völlig gleichartigen Struktur in Anbetracht der großen Ähnlichkeit der Gitterdimensionen und Ionenradien nicht recht verständlich sind<sup>2</sup>.

## 2. Danburitgruppe ( $CaB_2Si_2O_8$ ).

Danburit kristallisiert im Gegensatz zum Feldspat rhombisch. Die Raumgruppenbestimmung durch W. JACKSON (49a) ergab  $V_h^{16}$  oder  $C_{2v}^9$ . Da indessen kein bestimmter Grund vorliegt, den Danburit

<sup>1</sup> Für die makroskopische und mikroskopische Beobachtung sind diese feinen Unterschiede, die durch die Verteilung der *Si*- und *Al*-Ionen über die Tetraederschwerpunkte strukturell bedingt sind, anscheinend nicht wahrnehmbar; auch bei der Röntgenuntersuchung wird sich, wie auch in anderen Fällen, die genaue Verteilung erst durch den Einbau anderer isomorpher Ionen ( $Ga^{+3}$  oder  $Sc^{+3}$  an Stelle von  $Al^{+3}$  und  $Si^{+4}$  feststellen lassen.

<sup>2</sup> Hinsichtlich der Isomorphieverhältnisse in der Feldspatgruppe und der Beziehungen der Struktur zu den morphologischen, physikalischen und chemischen Eigenschaften wird auf die zitierten Arbeiten des Verfassers hingewiesen, ebenso auf die ausführliche Strukturdiskussion in (175).

einer polaren Kristallklasse zuzuordnen, so kann die Raumgruppe  $V_h^{16}$  als zutreffend gelten. Die Struktur wurde von C. DUNBAR und F. MACHATSCHKI (49a) bestimmt. Sie läßt sich auch als ein räumliches Netzwerk von  $[SiO_4]$ - bzw.  $[BO_4]$ -Tetraedern beschreiben, indem wieder die für den Feldspat charakteristischen zentrosymmetrischen Viererringe auftreten. Verknüpft man zunächst die äußeren

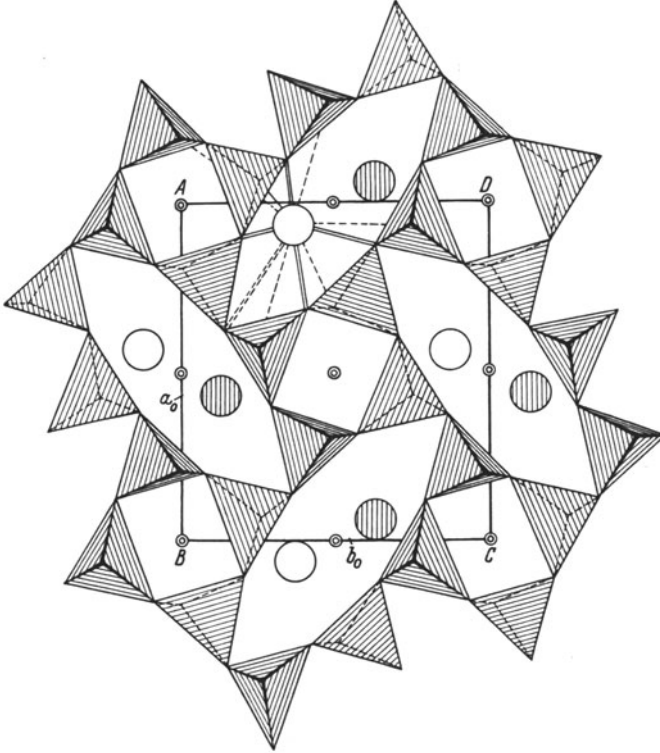


Abb. 51. *Danburit* (nach DUNBAR und MACHATSCHKI). Projektion der Basisgruppe  $\parallel c = 7,72 \text{ \AA}$ .  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  Ecken des Elementarkörpers. Symmetriezentren in  $0$  und  $\frac{1}{2}c$  durch kleine Doppelkreise bezeichnet. Es ist nur die untere Hälfte des Tetraedergerüsts gezeichnet, die obere Hälfte wird durch Spiegelung an den Ebenen  $(001)^{1/4}$  und  $(001)^{3/4}$ , die durch die oben (durch stark ausgezogene Striche bezeichnet) bzw. unten liegenden Tetraederspitzen (in der Abbildung schraffiert) hindurchgehen. Die  $Ca^{+2}$ -Ionen liegen in den Spiegelebenen [je zwei in  $\frac{1}{4}c$  und  $\frac{3}{4}c$  (schraffiert)] und sind durch große Kreise dargestellt.

Ecken der Viererringe, so entsteht ein gewelltes Netz von der in Abb. 51 gezeichneten Form, dessen Projektion der entsprechenden beim Feldspat ähnlich ist. Legt man darüber spiegelbildlich kongruente Netze, so daß die freien oberen und unteren Tetraederecken verbunden werden, so entsteht ein räumlicher Tetraederverband, in dessen Hohlräume die  $Ca$ -Ionen eingelagert sind, wie die Abb. 51 zeigt. Eine Gegenüberstellung der Dimensionen des pseudotetragonalen Elementarkörpers beim Anorthit und des Elementarkörpers

beim Danburit mit je vier  $CaAl_2Si_2O_8$  bzw.  $CaB_2Si_2O_8$  läßt die Strukturähnlichkeit deutlich erkennen (vgl. Tabelle 4), wie der Verfasser bereits 1931 gezeigt hat. Entsprechend dem kleineren Ionenradius, des Borions sind beim Danburit alle Gitterdimensionen gegenüber dem Anorthit verkleinert<sup>1</sup>.

Die *Ca*-Atome sind von je 8 Sauerstoffatomen umgeben, in Abständen, die paarweise zu 2,38 Å, 2,57 Å, 2,57 Å und 3,05 Å gefunden wurden. Weitere 8 Sauerstoffatome liegen in Abständen zwischen 3–4 Å.

Eine ähnliche Struktur wie Danburit könnte auch dem rhombisch-bipyramidalen Barsowit ( $CaAl_2Si_2O_8$ ) zugeschrieben werden, der nach M. BAUER (182) eine zweite Modifikation des Anorthit darstellt (s. unten!).

Ein Vergleich der Tetraedergerüste vom Feldspat- und Danburit-typ lehrt folgendes: Betrachten wir einen geschlossenen zentrosymmetrischen Achterring von Tetraedern in der typischen Form, z. B. der Abb. 47b mit allen möglichen Lagen der Tetraederspitzen in benachbarten Tetraedern unter Annahme freier Drehbarkeit der *Si—O—Si*-Bindung, so ergeben sich (ohne Rücksicht auf die Lage zu den Koordinatenachsen) im ganzen nur 4 untereinander verschiedene Typen. Bezeichnet man die 4 aufeinanderfolgenden Tetraeder eines Achterringes, z. B. links von der Geraden  $\overline{A\overline{B}C\overline{B}'A'}$  in Abb. 47b mit den Zahlen 1, 2, 3, 4 und bedeutet (*o*), daß die freie Tetraederspitze nach oben, (*u*) daß sie nach unten gerichtet ist, so sind die 4 Typen dargestellt durch I. 1<sub>o</sub>, 2<sub>o</sub>, 3<sub>o</sub>, 4<sub>o</sub>; II. 1<sub>o</sub>, 2<sub>o</sub>, 3<sub>o</sub>, 4<sub>u</sub>; III. 1<sub>o</sub>, 2<sub>o</sub>, 3<sub>u</sub>, 4<sub>o</sub>; IV. 1<sub>o</sub>, 2<sub>o</sub>, 3<sub>u</sub>, 4<sub>u</sub> bzw. 1<sub>o</sub>, 2<sub>u</sub>, 3<sub>u</sub>, 4<sub>o</sub>. Nur die Typen II und IV lassen eine zentrosymmetrische Verknüpfung (durch die Inversionszentren *B*, *G*) der entsprechenden Netze zu, sie ergeben die triklinen Feldspattypen I und II. Andererseits können

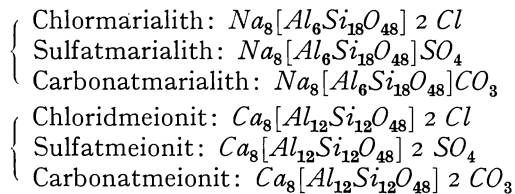
<sup>1</sup> Nach DUNBAR und MACHATSCHKI lassen sich im Danburitgitter je zwei Tetraeder zu  $[B_2O_7]$ - und  $[Si_2O_7]$ -Baugruppen vereinigen, so daß die Struktur auch zu den Gittern vom Typ  $[Si_2O_7]$  gerechnet werden kann (vgl. W. L. BRAGG). Die *O*-Ionen, die je zwei  $BO_4$ -Gruppen gemeinsam sind, sind daher nur an die beiden Bor-Atome in diesen Gruppen gebunden. Dies gilt aber nur unter der Voraussetzung, daß die Symmetrie des Danburit der Raumgruppe  $V_h^{16}$  genau entspricht. In Analogie zum Feldspat ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß diese Symmetrie nur dadurch vorgetäuscht wird, daß das Tetraedergerüst zwar annähernd Spiegelsymmetrie besitzt, ähnlich wie im Feldspattyp I, daß aber die  $B^{+3}$ - und  $Si^{+4}$ -Ionen, bei Erhaltung der Symmetriezentren, immer abwechselnde Tetraederschwerpunkte besitzen, wie die  $Al^{+3}$ - und  $Si^{+4}$ -Ionen im Anorthit. Das Auftreten des Bors in Viererkoordination bzgl. Sauerstoff ist auffällig, da in anderen Bormineralien nur ebene  $BO_3$ -Gruppen gefunden wurden (vgl. 183). Aus den Koordinaten läßt sich entnehmen, daß das Bor-Atom in diesen  $BO_4$ -Tetraedern nicht im Schwerpunkt, sondern näher an einer Seite des Tetraeders liegt. Es ist daher in Anbetracht der Schwierigkeit der Strukturbestimmung die Existenz der  $BO_4$ -Tetraeder noch nicht zweifelsfrei erwiesen, was auch bereits MACHATSCHKI bemerkt hat (181). Wenn man, wie oben, annimmt, daß jedes  $[BO_4]$ -Tetraeder alle Ecken mit den vier benachbarten  $[SiO_4]$ -Tetraedern gemeinsam hat, so könnte in dieser besonderen Bindungsart möglicherweise eine Erklärung gefunden werden. Im Borazit treten nach M. МЕММЕЛ (184)  $BO_3$ -Gruppen und ( $BO_4$ )-Tetraeder gleichzeitig auf.

die Tetraedernetze an den freien nach oben und unten gerichteten Spitzen spiegelsymmetrisch verknüpft werden, dies ergibt 4 rhombische Gitterstrukturen, von denen die eine (III) anscheinend im Danburit realisiert ist.

### I. Einlagerungs-Tetraedergerüste.

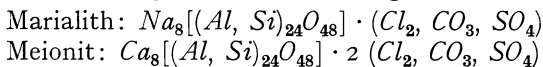
#### I. Skapolithgruppe.

Nach der Annahme von TSCHERMAK sind die Skapolithe Mischkristalle doppelsalzartiger Verbindungen von der Form:  $3 NaAlSi_3O_8 \cdot NaCl$  (Marialith) und  $3 CaAl_2Si_2O_8 \cdot CaO$  (Meionit). Dabei sollen sich das „Albitmolekül“ ( $NaAlSi_3O_8$ ) und das „Anorthitmolekül“ ( $CaAl_2Si_2O_8$ ) ähnlich wie bei den Plagioklasen isomorph ersetzen (s. unten!).  $NaCl$  kann durch andere „Salze“ wie  $CaCO_3$ ,  $CaSO_4$ ,  $CaCl_2$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $Na_2SO_4$  vertreten werden, wie es auch bei den Cancrinit- und Sodalithmoneralien der Fall ist (vgl. S. 236). In einer neueren Arbeit von BORGSTRÖM (159) wurde gezeigt, daß sich hierbei  $Na^+$  und  $Ca^{+2}$  Ion für Ion, anscheinend unabhängig von der Valenz, ersetzen. Nach vorbereitenden Untersuchungen von B. GOSSNER (167), sowie B. GOSSNER und K. BRÜCKL (168) und von L. PAULING (162) wurde die Struktur der Skapolithmineralien von E. SCHIEBOLD und G. SEUMEL eingehend diskutiert (185). Dabei zeigte sich, daß die gewöhnliche Auffassung des Skapoliths als Doppelsalz nicht durch die Struktur bestätigt wird, ähnlich wie es auch bei den Sodalith- und Cancrinitmineralien gefunden wurde (50a). Die chemischen Formeln der Endkomponenten von Skapolithen, bezogen auf den in Tabelle 4 angegebenen Elementarkörper sind daher wie folgt zu schreiben:



(vgl. auch L. PAULING 157). Die Strukturdiskussion zwingt zur Annahme, daß entweder eine statistische Verteilung der 24 (Si- und Al-) Atome stattfindet, ähnlich, wie es von W. TAYLOR auch beim Analcim angenommen wurde (53a), oder daß die wahre Symmetrie der Atomanordnung in den Skapolithen niedriger als tetragonal ist, und daß die höhere Symmetrie durch mimetische Zwillingsbildung nur vorgetäuscht wird (E. SCHIEBOLD 185).

Bei Annahme statistischer Vertretung der  $Si^{+4}$ - und  $Al^{+3}$ -Ionen können die obigen Formeln auch geschrieben werden:



jedoch würde dadurch nicht zum Ausdruck kommen, daß meist bei den Endgliedern ein konstantes stöchiometrisches Verhältnis  $Al : Si = 1 : 3$  bzw.  $= 1 : 1$  (maximal) beobachtet wird (vgl. 4, 5).

In der Abb. 52 ist eine Projektion der Skapolithstruktur parallel  $c$  gezeichnet, welche als wahrscheinlich gelten kann<sup>1</sup>. In den Hohlräumen (Zentren in  $A$  und  $O$  in Abb. 52) des tetraedrischen Gerüsts

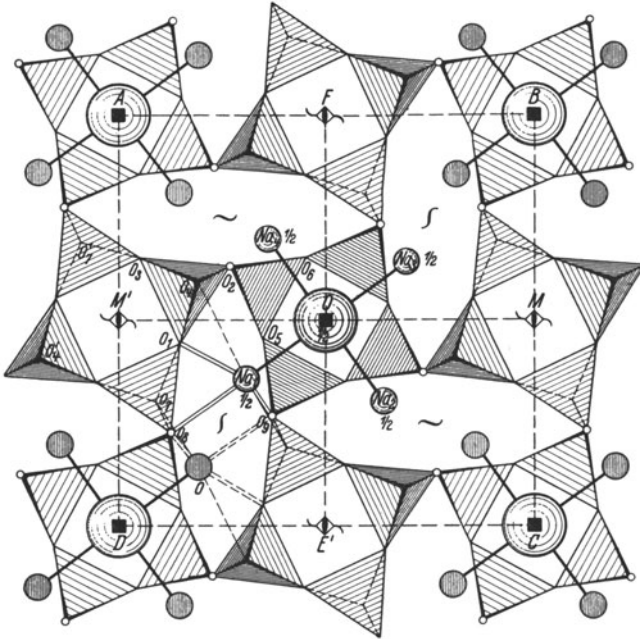


Abb. 52. *Skapolith* (nach PAULING, SCHIEBOLD und SEUMEL). Projektion der Basisgruppe  $||c = 7,62 \text{ \AA}$ . (Kante  $AB = AD = 12,1 \text{ \AA}$ ). Die großen Kugeln stellen  $Cl'$ - bzw.  $SO_4''$ - bzw.  $CO_3'''$ -Ionen dar, die kleinen Kugeln  $Na^+$ - bzw.  $Ca^{+2}$ -Ionen. Man beachte die tetragonalen Baugruppen  $[ClN_4]$ , die mittlere (dunkler schraffierte) liegt um  $1/2 c$  tiefer als die entsprechenden in den Ecken  $A, B, C, D$ . Bei den um die Achsen  $E, E', M, M'$  liegenden Viererringen sind die um  $1/2 c$  darüber liegenden, mit den oberen und unteren Spitzen verknüpften Viererringe fortgelassen (in der Projektion fallen die Ecken übereinander). Die kleinen Kreise an den Ecken der Viererringe um die Achsen  $ABCD$  und  $O$  stellen je zwei im Abstand  $2,6 \text{ \AA}$  übereinander liegende Tetraederecken dar.  $O_1-O_9$  bedeuten Sauerstoffatome in den Tetraederecken.

können maximal 2 Radikale bzw. Ionen  $Cl'$ ,  $SO_4''$ ,  $CO_3'''$  [pro Elementarzelle untergebracht werden, wie sich anschaulich aus der Abb. 53 ergibt. Bei den  $SO_4$ - und  $CO_3$ -Marialithen wäre somit nur die Hälfte der Hohlräume besetzt im Gegensatz zu den Meionitkomponenten, so daß hier die Möglichkeit besteht, noch weitere Moleküle, z. B. von  $H_2O$  einzulagern [vgl. GOSSNER (160)]. Nach P. NIGGLI und E. BRANDENBERGER (14a) sollte in den Mischkristallen auch eine Neutralisierung der Struktur durch eingelagerte  $OH'$ -Ionen möglich

<sup>1</sup> Eine quantitative Prüfung der Struktur ist im hiesigen Institut zur Zeit im Gange.

sein; es ist dies aber hier nicht sehr wahrscheinlich, da wegen der Dipolnatur des  $OH'$ -Ions einseitige Polarisierungseffekte auftreten, die zu Schichtengittern führen (vgl. Apophyllit und Melilith Abb. 32/33).

In der Abb. 54 ist eine (idealisierte) komplexe Baugruppe  $[(Si, Al)_{12}O_{24}]$ , die sich neben den Viererringen als charakteristischer Bestandteil der Skapolithstruktur erkennen läßt, in der Aufsicht und Seitenansicht nochmals einzeln dargestellt. Zwei an den freien

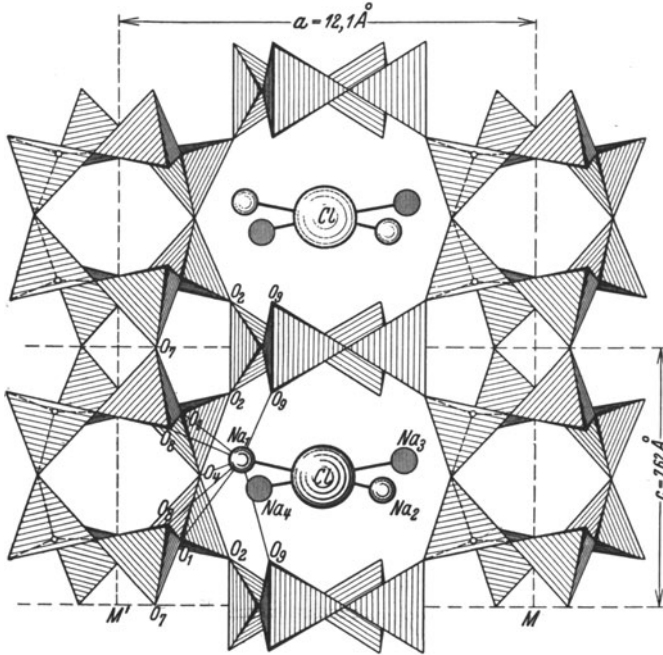


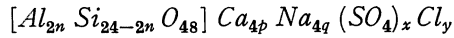
Abb. 53. *Skapolith*. Projektion des um die Ebene  $MOM'$  ( $\parallel 100$ ) liegenden Teiles der Tetraederstruktur  $\parallel a$ -Achse ( $12,1 \text{ \AA}$ ) auf die  $100$ -Ebene. Es sind zwei Zellen übereinander gezeichnet, um die Verknüpfung der Viererlinge um die Achsen  $M, M', O$  zu veranschaulichen. Die Verknüpfung mit den davor und dahinter im Abstand  $a/2 = 6,05 \text{ \AA}$  liegenden Tetraederschichten erfolgt durch die  $O$ -Atome  $O_8$  und  $O_9$  (und die strukturell gleichwertigen  $O$ -Atome). Die  $[AlNa_4]$ -Gruppe ist der Deutlichkeit halber nicht als ebene, sondern als bispheoidische Baugruppe gezeichnet.

Ecken verbundene solche Gruppen in innenzentrierter Wiederholung bauen die Elementarzelle auf.

Die Besetzung nur der Hälfte der Hohlräume in den Sulfat- und Carbonatmarialithen stellt ein Analogon zum Verhalten der entsprechenden Glieder der Cancrinit- und Nosean-Hauynggruppe dar (vgl. S. 237, 243). Es muß in diesen Fällen die innenzentrierte Translationsgruppe zugunsten der einfachen verlassen werden. Die Symmetrie entspricht dann höchstens der Raumgruppe  $C_4^3$  oder einer ihrer Untergruppen. Es liegt nahe zur Erklärung der Isomorphieverhältnisse auch für die anderen Skapolithe diese Raumgruppe zugrunde zu legen (an Stelle der ursprünglich angenommenen Raumgruppen  $C_{4h}^5$ ,



$C_4^2$  oder  $S_4^2$ )<sup>1</sup>. Alle im Rahmen der Raumgruppe  $C_4^2$  möglichen Skapolithkomponenten lassen sich durch die Formel darstellen:



worin  $p, q, x, y$  die Zahlen 1; 2,  $n$  die Zahlen 1—6 annehmen kann, mit der Neutralitätsbedingung:

$$8p + 4q - 6n - 2x - y = 0;$$

die Werte  $n = 3$  und  $n = 6$  sind offenbar unter natürlichen Bedingungen bevorzugt.

An Hand der Abb. 32, 52, 44 überzeugt man sich leicht, daß gewisse Baukomplexe mit eingelagerten  $Cl'$ - bzw.  $F'$ -Ionen und  $Ca^{+2}$ - bzw.  $Na$ -Ionen charakteristische Bestandteile der Strukturen von Apophyllit, Skapolith und Sodalith sind (vgl. unten).

**γ) Tetragonale bzw. pseudo-tetragonale Gleitspiegel- bzw. Schraubentetraederverbände.**

Neben den Fällen, wo die Vierer- ringe aus  $SiO_4$ - bzw.  $AlO_4$ -Tetraedern zu geschlossenen Achterringen verknüpft sind, wie es oben geschildert wurde, besteht noch die Möglichkeit eines schraubenförmigen Aufbaues, so daß keine geschlossenen Achter- ringe entstehen. Diese Strukturen können auch als Schraubenstruk- turen bzw. Schraubentetraederver- bände bezeichnet werden, da sie ähn- liche Typen bilden wie  $\alpha$ -Christo- balit. Dazu gehören nach neueren Untersuchungen die Gitter typischer Zeolithminerale, insbesondere der sog. „Faserzeolithe“, wie Natrolith, Skolezit, Thomsonit usw.

<sup>1</sup> Beim Eintritt der  $CO_3''$ -Gruppe in das Skapolithgitter wird die negative Doppel- brechung relativ stark erhöht, d. h. die  $CO_3$ -Ebenen müssen parallel zu (001) liegen; dies ist in einer tetragonalen Raumgruppe nicht möglich, falls nicht Rotationsbewegung angenommen wird. Da dies bei der starken Bindung der  $CO_3$ -Ionen an die  $Ca''$ -Ionen nicht wahrscheinlich ist, bleibt nur eine monokline oder trikline Untergruppe möglich (vgl. 205).

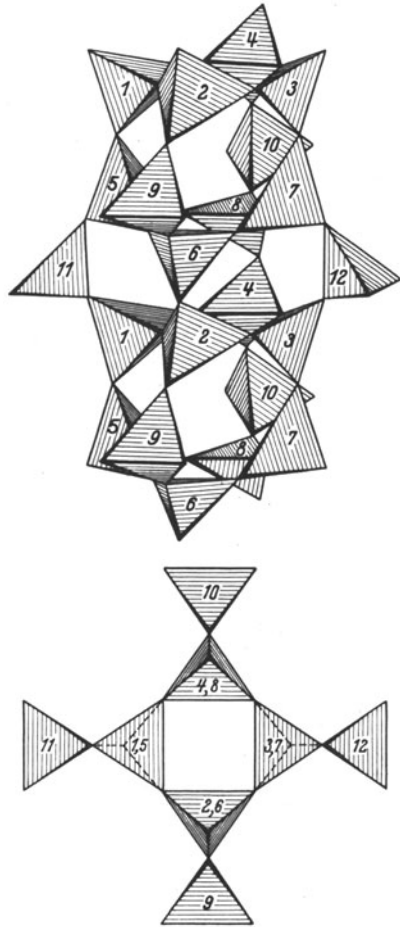


Abb. 54. Baugruppe  $(Si, Al)_{12}O_{24}$  in Horizontal- und Vertikalansicht. Sie bildet einen charakteristischen Bestandteil der Skapolithstruktur. In Abb. 52/53 liegt diese Gruppe um die tetragonalen Schraubenachsen  $E, E', M, M'$  mit der Periode  $\frac{1}{2}c = 3,81 \text{ \AA}$ .

Diese Strukturen unterscheiden sich von den unter  $\alpha$ ) und  $\beta$ ) behandelten Tetraedergerüsten auch dadurch, daß die Viererringe nicht mehr unmittelbar miteinander, sondern durch Einfügung zwischengelagerter  $[SiO_4]$ - bzw.  $[AlO_4]$ -Tetraeder verknüpft sind. So ist z. B. im Natrolith und den verwandten Strukturen die Baugruppe  $[Al_2Si_3O_{10}]$  bzw.  $[Al_4Si_6O_{20}]$  (bei doppelter  $c$ -Achse), beim Thomsonit die Gruppe  $[Al_5Si_5O_{20}]$  mit je einem eingelagerten  $[SiO_4]$ -Tetraeder oder mit abwechselnden  $[SiO_4]$ - und  $[AlO_4]$ -Tetraedern ein charakteristischer Strukturbestandteil (vgl. Abb. 56). Im Analcim sind zwischen die Viererringe je zwei  $[SiO_4]$ -Tetraeder geschaltet, so daß charakteristische Baugruppen  $[Al_4Si_8O_{24}]$  entstehen (vgl. Abb. 59/60). Diese Strukturen können in diesem Sinne als Verkörperung der höher „silifizierten Anlagerungsverbindungen“ [NIGGLI (217) und JAKOB (230)] aufgefaßt werden, indem die genannten Baugruppen schematisch als  $[Al_4Si_4O_{16}]$  (Feldspat),  $[Al_4Si_4O_{16}] \cdot 2 SiO_2$  (Natrolith) und  $[Al_4Si_4O_{16}] \cdot 4 SiO_2$  (Analcim) geschrieben werden können.

#### Natrolith.

Dem Natrolith wird die chemische Formel  $Na_2Al_2 Si_3O_{10} \cdot 2 H_2O$  zugeschrieben. Nach SLONIM (186) wird das Kristallgitter bei der Entwässerung nicht verändert, wie die Identität der Röntgendiagramme entwässerten Natroliths mit den Diagrammen der ursprünglichen Substanz beweist. Ferner deutet das Verhältnis  $(Al + Si) : O = 1 : 2$  auf einen räumlichen Tetraederverband im Gitter hin, in dem die  $Na$ -Ionen und Wassermoleküle eingelagert sind. Gewöhnlich wird dem Natrolith das rhombische Kristallsystem zugeschrieben, es sind aber von BRÖGGER auch monokline Kristalle vermessen worden, die in den Winkeln und im Achsenverhältnis nur wenig von der rhombischen Symmetrie abweichen (187). Nach röntgenographischen Untersuchungen von PAULING (157), WYART (188), HALLA und MEHL (189), PARSONS (190), BANNISTER und HEY (191), TAYLOR, MEEK und JACKSON (192) enthält der rhombische Elementarkörper mit dem in der Tabelle 4 angegebenen Dimensionen 8 Moleküle der Zusammensetzung  $Na_2[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 2 H_2O$ . Alle Autoren stimmen darüber überein, daß die flächenzentrierte Translationsgruppe vorliegt, indessen sind die Angaben hinsichtlich der Raumgruppe widerspruchsvoll.

Während HALLA und MEHL die holoedrische Gruppe  $V_h^{23}$  vor den hemiedrischen Gruppen  $C_{2v}^{18}$  und  $V^7$  bevorzugen, geben L. PAULING und WYART die hemimorphe Gruppe  $C_{2v}^{19}$  an, die von HALLA und MEHL auf Grund der beobachteten Interferenzen ausdrücklich abgelehnt wird. Da die Hemimorphie inzwischen von TAYLOR, MEEK und JACKSON auf Grund des pyroelektrischen Verhaltens ( $c$ -Achse polar), sowie von HEY an Hand natürlicher Ätzfiguren bestätigt wurde, so bleibt nur noch die Wahl zwischen  $C_{2v}^{18}$  und  $C_{2v}^{19}$ . TAYLOR, MEEK und JACKSON haben sich in einer kürzlich erschienen Arbeit über die Struktur der Faserzeolithe dem PAULINGschen Vorschlag angeschlossen, da ein großer Teil der von  $C_{2v}^{19}$  geforderten Auslöschungen auch in den Aufnahmen von HALLA und MEHL beobachtet wird und die in Widerspruch dazu stehenden Interferenzen relativ

schwach sind. Es tritt hier eine ähnliche Schwierigkeit bei der Bestimmung der Raumgruppe auf wie beim Feldspat, Skapolith, Analcim und anderen Alumosilikaten. Wahrscheinlich läßt sich diese Schwierigkeit durch die Annahme beseitigen, daß die wahre Symmetrie des Natroliths nur monoklin oder triklin ist und einer gemeinsamen Untergruppe ( $C_2^8$ ) der genannten Raumgruppen evtl. auch der Untergruppe  $C_4^4$  von  $C_{2h}^{10}$  entspricht<sup>1</sup>.

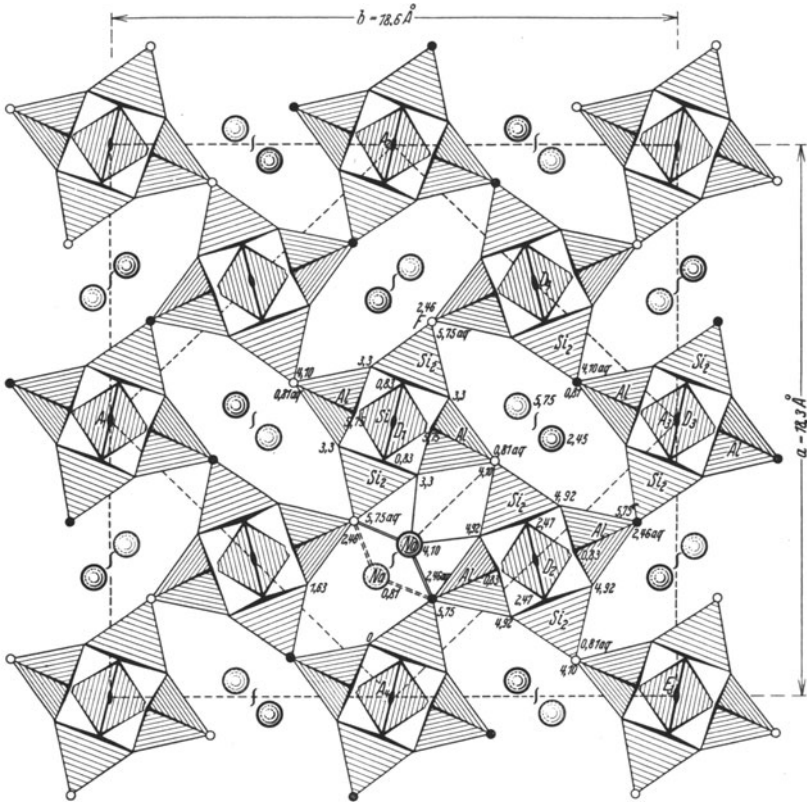


Abb. 55. *Natrolith* (nach PAULING, TAYLOR, MEEK und JACKSON). Projektion der Basisgruppe  $\parallel c = 6,57 \text{ \AA}$ . Die Baugruppen  $[Al_2Si_4O_{10}]$  bilden endlose Ketten  $\parallel c$ , deren Struktur auch aus Abb. 56 hervorgeht. Zur Verdeutlichung der Verknüpfung sind die Ecken der die Viererringe verbindenden zentralen Tetraeder, die an die nächsttieferen gebunden sind, in der Abbildung abgebrochen gezeichnet. Die Verknüpfung der freien Tetraederecken der Ketten geschieht durch Gleitspiegelung an den Klinogleitspiegelebenen  $(100)^{1/8}$ ,  $(100)^{5/8}$  bzw.  $(100)^{3/8}$ ,  $(100)^{7/8}$  mit der Gleitspiegelkomponente  $b/4 + c/4$  bzw.  $3b/4 + c/4$ , sowie an den Klinogleitspiegelebenen  $(010)^{1/8}$ ,  $(010)^{5/8}$  bzw.  $(010)^{3/8}$ ,  $(010)^{7/8}$  mit der Gleitkomponente  $a/4 + c/4$  bzw.  $3a/4 + c/4$  (Raumgruppe  $C_{2h}^{19}$ ). Die beige-schriebenen Zahlen geben die Höhe der Atome in  $\text{Å}$  an. Die kleinen leeren und ausgefüllten Kreise über den außenliegenden Tetraederecken stellen die Projektion von  $H_2O$ -Molekülen (aq) dar. Die großen Kreise bedeuten  $Na^+$ - bzw.  $Ca^{+2}$ -Ionen, ihre Bindung an das Tetraedergüst ist durch die ausgezogenen und gestrichelten Linien gekennzeichnet.

Diese Erniedrigung der Symmetrie könnte ähnlich wie in den obengenannten Beispielen durch den Einbau von Al-Ionen an Stelle von  $Si^4$ -Ionen in das Sauerstoff-tetraedergüst zustande kommen.

<sup>1</sup> Möglicherweise beruht die beobachtete höhere Symmetrie des Natroliths auf einer feinflamellaren Verzwilligung der monoklin-domatischen bzw. sphenoidischen Kristalle nach  $\{100\}$ , welche für den verwandten Skolecit charakteristisch ist.

In der Abb. 55 ist die Struktur des Natroliths nach TAYLOR, MEEK und JACKSON, die sich im Prinzip mit einem allerdings nur kurz beschriebenen Vorschlag von L. PAULING deckt, in der Projektion auf die (001) Ebene des pseudorhombischen Elementarkörpers gezeichnet.

Das räumliche Tetraederfachwerk baut sich aus Gruppen  $[Al_2Si_3O_{16}]$  auf, die längs der polaren  $c$ -Achse zu unendlichen Ketten der Zusammensetzung  $[Al_2Si_3O_{12}]^{-6}$  zusammengefaßt werden können. Die

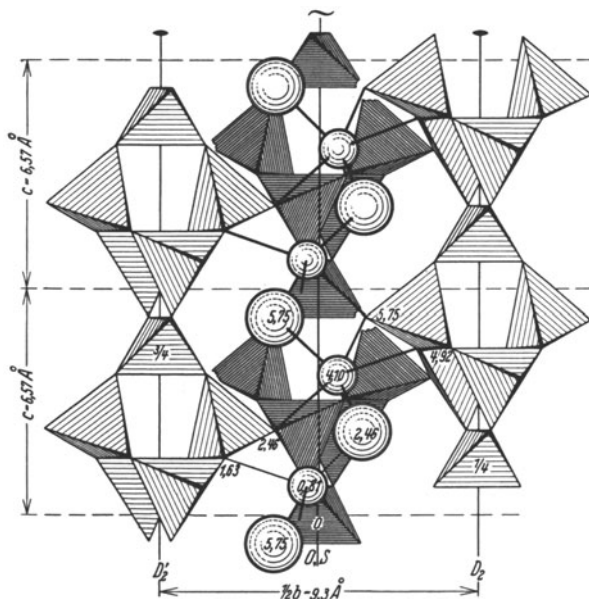


Abb. 56. *Natrolith*. Projektion des beiderseits der (100)-Ebene durch  $D_2/D_2'$  (horizontale Projektionslinie in Abb. 55) liegenden Teiles der Tetraederstruktur auf die (100)-Ebene. Es sind zwei Elementarkörper  $\parallel c$  übereinander gezeichnet. Die Abbildung läßt den kettenförmigen Aufbau der polaren  $[Al_2Si_3O_{10}]$ -Baugruppen erkennen. Der größeren Deutlichkeit halber wurden die um die Achse  $D_1$  (hinter der Figurenebene) liegenden Tetraeder dunkler schraffiert. Die kleineren Kugeln stellen  $Na$ -Ionen, die größeren  $H_2O$ -Moleküle dar, die längs der diagonalen Schraubenachsen schraubenartig verknüpft sind, so daß jedes  $H_2O$ -Molekül mit zwei  $Na$ -Ionen in Kontakt kommt.

$Al_2Si_3O_{12}$ -Gruppen sind, wie die Abb. 56b zeigt, polar gebaut, wodurch der beobachtete pyroelektrische und piezoelektrische Effekt erklärt werden kann. Diese gestreckten Ketten werden nun an den freien Tetraederecken so verbunden, daß ein gleitspiegelartiger Aufbau von je 4 Ketten um die in der Abb. 55/56 gezeichneten Schraubenachsen erfolgt (z. B. im Viereck  $D_1D_2D_3D_4$ )<sup>1</sup>. Die Schwerpunkte der auf den diagonalen Drehungsachsen liegenden Tetraeder haben der Reihe nach die Höhen 0,  $1/4 c$ ,  $1/2 c$ ,  $3/4 c$ . Die Gleitspiegelung erfolgt an den Klinogleitspiegelebenen  $\parallel (010)$  und  $(100)$ . Die Schwer-

<sup>1</sup> In der Projektion der Abb. 55 fallen die  $O$ -Ionen in Höhe  $2,46 \text{ \AA}$  und  $c/2 + 2,46 \text{ \AA}$  usw., welche den Achterring im Rahmen des Quadrats  $D_1D_2D_3D_4$  übereinander, so daß der Ring nicht als Spirale, sondern geschlossen erscheint.

punkte der  $Al_2Si_3O_{10}$ -Gruppen lassen sich zu einem rhombischen Diamantgitterkomplex (mit den Gleitkomponenten  $a/2 + c/4$  bzw.  $3a/2 + c/4$ ) zusammenfassen. Die Abb. 55 läßt erkennen, daß die Zahl der Bindungen zwischen den einzelnen Tetraederketten parallel zur  $c$ -Achse relativ gering ist, womit die gute Spaltbarkeit parallel zu den Ebenen des rhombischen Prismas  $\{110\}$  im Einklang steht (in der Abb. 55 im Querschnitt durch die Buchstaben  $A_1, A_2, A_3, A_4$  bezeichnet).

Die Verteilung der  $Si$ - und  $Al$ -Ionen auf die Tetraederschwerpunkte ist wegen der Unbestimmtheit der Raumgruppensymmetrie nicht vollkommen sicher; die in der Abb. 55 bezeichnete Lage wurde von den Autoren angenommen, einmal wegen der etwas verschiedenen Größe der  $a$ - und  $b$ -Achsen, die sich aus der Vergrößerung der  $AlO_4$ -Tetraeder ergeben ( $Al-O$  etwa  $1,75 \text{ \AA}$ ), gegenüber den  $SiO_4$ -Tetraedern ( $Si-O$  etwa  $1,59 \text{ \AA}$ ), nach PAULING (190)], andererseits weil bei dieser Verteilung alle die Ketten verknüpfenden  $O$ -Ionen gerade an je 1  $Si$ - und 1  $Al$ -Ion gebunden sind.

Jedes  $Na$ -Ion ist von 4 Sauerstoffionen und 2 Wassermolekülen in Form eines verzerrten Oktaeders im mittleren Abstand von  $2,5 \text{ \AA}$  in ähnlicher Weise wie im Analcim umgeben (vgl. S. 270). Die Wassermoleküle sind in Zickzackketten parallel zur  $c$ -Achse um jede digonale Schraubenachse angeordnet, sie befinden sich in der Mitte zwischen je zwei übereinanderliegenden Tetraedersauerstoffatomen ( $O_A$ ) im Abstand von  $c/2 = 3,3 \text{ \AA}$ . Jedes Wassermolekül ist an zwei  $Na$ -Ionen im Abstände von  $2,6 \text{ \AA}$  gebunden. Damit steht im Einklang, daß maximal gerade zwei  $H_2O$ -Moleküle auf ein Natrolithmolekül kommen, wenn die freien Gitterplätze sämtlich besetzt sind. Wegen der relativ schwachen Bindung der  $H_2O$ -Moleküle durch Restvalenzen der an das Anionengerüst koordinativ fest gebundenen  $Ca$ -Ionen, sind die  $H_2O$ -Moleküle im Gitter relativ leicht beweglich und können beim Erhitzen durch die offenen Kanäle parallel zur  $c$ -Achse entweichen, ohne daß das Tetraedergerüst in Mitleidenschaft gezogen wird (Zeolithwasser)<sup>1</sup>.

Wie in anderen Zeolithen so kann auch im Natrolith das  $Na$ - gegen andere Ionen ( $NH_4, Ag, Li$  usw.) aus der Lösung ausgetauscht werden (193). Die Röntgenuntersuchung (192) zeigt, daß das Gitter dabei erhalten bleibt, es treten aber kleine Unterschiede sowohl in den Gitterkonstanten, wie auch in den Intensitäten der Röntgeninterferenzen auf. Die relative Starrheit der Ketten und Gruppen parallel zur  $c$ -Achse läßt nur eine geringfügige Änderung in dieser Richtung zu, während die Längen der  $a$ - und  $b$ -Achsen durch den Einbau von Kalium-Silber und Thalliumionen stärker aufgeweitet, durch den Einbau von Ammonium- und Lithiumionen stärker kontrahiert sind als im ursprünglichen Natrolithkristall (vgl. Tabelle 4, Lit. 192). Diese morphotropischen Effekte sind ganz ähnlich wie die bei den synthetischen Ultramarinen beobachteten (143), sie entsprechen dem Gang der Ionengrößen.

<sup>1</sup> Bei  $300^\circ$  ist nahezu sämtliches  $H_2O$  aus dem Kristallgitter entfernt.

## Skolecit.

Eine ähnliche Struktur wie Natrolith hat L. PAULING (1957) dem monoklin-pseudotetragonalen Skolecit ( $CaAl_2Si_3O_{10} \cdot 3H_2O$ ) zugeschrieben. Die ausführlichen kristallographischen Untersuchungen von F. RINNE (194) ergaben die Zugehörigkeit des Skolecit zur monoklin-domatischen Klasse im Hinblick auf die ausgezeichneten pyroelektrischen Eigenschaften. Lauediagramme nach (001) zeigten sehr schön die pseudotetragonale Symmetrie, die auch in der vollkommenen Spaltbarkeit nach dem pseudotetragonalen Prisma [110] (Spaltwinkel  $88^\circ 45'$ ) zum Ausdruck kommt. Dem Skolecit ist darnach eine der

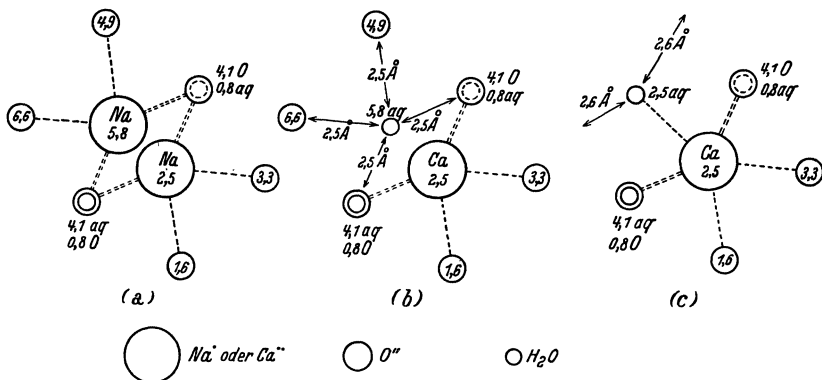


Abb. 57. Vermutliche Lage der zusätzlichen  $H_2O$ -Moleküle im Skolecit. (Nach 192).

(a) Teilprojektion zweier um die digonale Schraubenachse (in Abb. 55) liegenden  $Na$ -Ionen mit ihrer Sauerstoff- und  $H_2O$ -Umgebung. (b) Ersatz von  $Ca^{++}$  durch  $H_2O$  nach PAULING. (c) Lage des  $H_2O$ -Moleküls nach TAYLOR, MEEK und JACKSON.

Raumgruppen  $C_s^1 - C_s^4$  zugeordnet; in Anbetracht der Strukturähnlichkeit mit Natrolith käme insbesondere  $C_s^4$  in Betracht<sup>1</sup>.

Der Aufbau aus gleitspiegelartig verknüpften Ketten aus  $(Si, AlO_4)$ -Tetraedern bleibt prinzipiell derselbe wie in Abb. 56, dagegen sind nach PAULING die 16  $Na^+$  in den Hohlräumen zur Hälfte durch 8  $Ca^{++}$  ersetzt worden, so daß das Elektrovalenzprinzip wieder erfüllt ist. Neuerdings haben TAYLOR, MEEK und JACKSON (192) den PAULINGSchen Strukturvorschlag einer näheren Prüfung unterzogen und im Prinzip bestätigt. Dagegen erscheint die von PAULING gemachte Annahme, daß die Hälfte der  $Na$ -Ionen im Natrolith durch an ähnlichen Stellen befindliche Wassermoleküle im Skolecit

<sup>1</sup> Besonders interessant wäre der feinbauliche Vergleich von Skolecit mit dem beim Erhitzen auf  $300^\circ$  in seinem Wassergehalt erniedrigten „Metaskolecit“ [F. RINNE (194)]. Aus der Pyroelektrizität, dem optischen Verhalten und den Lauediagrammen wurde von F. RINNE erschlossen, daß das Raumgitter bei dem Entwässerungsvorgang weitgehend erhalten bleibt, wobei aber die pseudotetragonalen Strukturebenen (100) und (010) vertauscht werden. Man könnte diese merkwürdige Erscheinung dahin deuten, daß der zum Teil entwässerte Skolecit dem Gitter des Natroliths noch ähnlicher wird und die Symmetrie der monoklin-sphenoidischen Untergruppe  $C_2^8$  anstrebt.

ersetzt wird, nicht sehr wahrscheinlich. Die Autoren haben eine etwas andere Lage für diese Wassermoleküle angegeben, bei der jedes *Ca*-Ion von 4 Sauerstoffatomen und 3 Wassermolekülen umgeben ist, wie es für einen Teil der *Ca*-Atome auch beim Thomsonit gefunden wurde (vgl. Abb. 57). Eine endgültige Entscheidung wurde indessen nicht getroffen<sup>1</sup>.

#### Mesolith.

Die Kristalle sind ähnlich wie Skolecit monoklin und entsprechen in der chemischen Zusammensetzung einem Doppelsalz von Natrolith und Skolecit im Verhältnis 1 : 2 ( $Na_2Ca_2Al_6Si_9O_{30} \cdot 8 H_2O$ ). Die Struktur scheint der von Natrolith und Skolecit sehr ähnlich zu sein, wie TAYLOR, MEEK und JACKSON (192) vermuten, jedoch steht eine genauere Untersuchung noch aus. Die große Ähnlichkeit der Strukturen von Natrolith, Mesolith und Skolecit erklärt auch die in der Natur häufig beobachteten Parallelverwachsungen dieser drei Zeolithminerale. Es kann die eine Hälfte einer Nadel aus Natrolith, die andere Hälfte aus Mesolith bestehen, auch kann auf einem mesolithischen Kern eine Hülle von Natrolith parallel aufwachsen und umgekehrt [vgl. GÖRGEY (196)]. Eine echte Mischkristallbildung erscheint nach diesem Verhalten nicht vorhanden zu sein, wohl wegen der verschiedenen hohen Ladung der einander zu ersetzenden *Na*- und *Ca*-Ionen.

#### Edingtonit.

Eine ähnliche Struktur wie Skolecit dürfte wohl auch dem rhombisch-sphenoidischen, pseudotetragonalen Edingtonit ( $BaAl_2Si_3O_{10} \cdot 3 H_2O$ ) zukommen<sup>2</sup> (vgl. 197). Tatsächlich ist die obengenannte monokline Raumgruppe  $C_2^3$  eine Untergruppe der tetragonal-sphenoidischen Gruppe  $S_4^2$ . Mit dem Eintritt des größeren  $Ba^{+2}$  an Stelle von  $Ca^{+2}$  ist anscheinend eine Erhöhung der Symmetrie verbunden, ähnlich wie beim Anorthit und Bariumanorthit [vgl. E. DITTLER (191b)].

#### Thomsonit.

Mit Natrolith ist häufig auch ein anderer verwandter Zeolith, der Thomsonit verwachsen, und zwar so, daß die *c*-Achsen parallel, die *a*- und *b*-Achsen um etwa 45° gegeneinander gedreht sind. Die röntgenographische Untersuchung [WYART (188), BANNISTER und HEY (191), TAYLOR, MEEK und JACKSON (192)] ergibt sehr ähnliche Dimensionen des Gitters mit denen von Natrolith, wie die Tabelle 4 zeigt:

<sup>1</sup> Diese Wassermoleküle sind an die  $Ca^{++}$ -Ionen in ähnlicher Weise gebunden, wie die  $H_2O$ -Moleküle ( $aq_3$ ) im Thomsonit an die Kationen  $M_1$ ; es ist daher anzunehmen, daß sie relativ leichter aus dem Gitter entfernt werden können, als die übrigen  $H_2O$ -Moleküle (vgl. S. 265). Dies würde die schon von LEMBERG (199) gefundene Tatsache erklären, daß im Skolecit  $\frac{1}{3}$  des Wassers leichter beim Erhitzen abgegeben wird als der Rest.

<sup>2</sup> LEMBERG erhielt durch Behandlung von künstlich aus Skolecit hergestelltem Natrolith mit  $BaCl_2$ -Lösung ein dem Edingtonit ähnliches Silikat (199).

Natrolith  $a_0 = 18,38 \text{ \AA}$ ;  $b_0 = 18,72 \text{ \AA}$ ;  $c_0 = 6,63 \text{ \AA}$ .

Thomsonit  $a'_0 = 13,0 \text{ \AA} (= 18,38 \cdot \frac{1}{2}\sqrt{2})$ ;  $b'_0 = 13,1 \text{ \AA} (= 18,72 \cdot \frac{1}{2}\sqrt{2})$ ;  
 $c_0 = 6,6 \text{ \AA}$  (bzw. 13,2).

Die chemische Zusammensetzung wird gewöhnlich zu  $Al_2(Ca, Na_2)Si_2O_8 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$  angenommen (198) [vgl. NIGGLI (5), S. 315]. TAYLOR, MEEK und JACKSON benutzen an Stelle dessen die Formel:

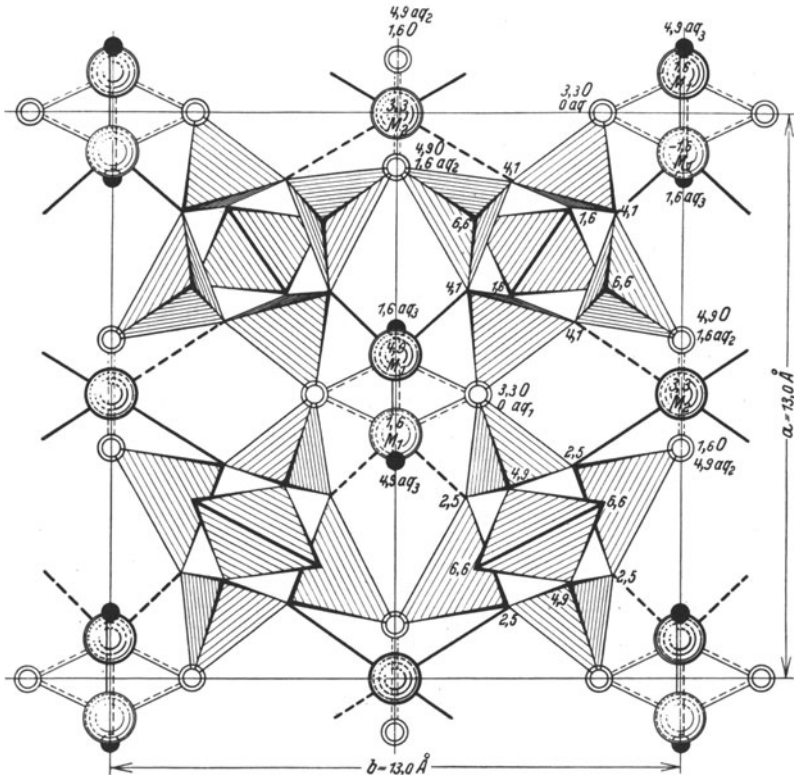


Abb. 58. Thomsonit (nach TAYLOR, MEEK und JACKSON). Projektion der Hälfte der Basisgruppe einer möglichen Struktur  $\parallel c/2 = 6,6 \text{ \AA}$  (Raumgruppe  $V_h^6$ ?). Die beige-schriebenen Zahlen bedeuten die Höhen  $\parallel c$  in  $\text{\AA}$ . Die großen Kugeln stellen Kationen  $M_1$  ( $Ca^{+2}$ ,  $Na^+$ ) und  $M_2$  (wahrscheinlich  $Ca^{+2}$ ) dar, die kleinen leeren Doppelkreise Wassermoleküle ( $aq_1$ ) und ( $aq_2$ ), die kleinen ausgefüllten Kreise zusätzliche Wassermoleküle ( $aq_3$ ).

$NaCa_2Al_5Si_5O_{20} \cdot 6 H_2O$ , die von BANNISTER und HEY (191) abgeleitet wurde<sup>1</sup>. Auch hier macht die Bestimmung der Raumgruppe große Schwierigkeiten. WYART nimmt mit  $c = 13,2 \text{ \AA}$  die Raumgruppe  $C_{2v}^{10}$  bzw.  $V_h^{12}$  an, mit dem Hinweis, daß eine Pseudozelle mit halb so langer  $c$ -Achse in der Struktur vorhanden sein muß. TAYLOR, MEEK

<sup>1</sup> Die neue Formel läßt sich (abgesehen vom Wassergehalt) rein chemisch als Verbindung des Anorthitmoleküls ( $CaAl_2Si_2O_8$ ) mit dem Nephelin (bzw. Carnegieit-)molekül ( $NaAlSiO_4$ ) im Verhältnis 2 : 1 auffassen.



und JACKSON finden daneben alternativ die Raumgruppe  $V_h^6$ . Da nach MARTIN (200) Thomsonit sich pyroelektrisch mit polarer  $b$ -Achse verhält, so sollte die Raumgruppe  $C_{2v}^{10}$  sein. TAYLOR, MEEK und JACKSON benutzen zu ihrer Strukturuntersuchung indessen nicht diese Raumgruppe, sondern unter Zugrundelegung der Pseudozelle die Raumgruppe  $C_{2v}^6$  bzw.  $V_h^6$  je nachdem polare oder holoedrische Symmetrie angenommen wird. Dieses an sich bedenkliche Verfahren wird nachträglich dadurch gerechtfertigt, daß die gefundene Struktur eine genügende Übereinstimmung von Rechnung und Beobachtung bei den Interferenzen gibt, wenn sie auch nicht völlig eindeutig ist. Die wahre Zelle entspricht einer Aufeinanderreihung zweier solcher Pseudozellen parallel zur  $c$ -Achse. Es ist jedoch nicht ersichtlich, wie die Polarität der  $b$ -Achse herauskommt, auch wenn eventuell noch kleine Verzerrungen des Tetraedernetzwerkes angenommen werden.

Trotz dieses nicht sehr befriedigenden Ergebnisses sei in der Abb. 58 eine Projektion der vereinfachten und idealisierten Thomsonitstruktur nach TAYLOR, MEEK und JACKSON zur Veranschaulichung wiedergegeben, da sie immerhin gewisse charakteristische Eigenschaften (Spaltbarkeit, faserige Ausbildung, Verhalten bei der Entwässerung und beim Basenaustausch) erklärt. Die Struktur ist etwas verschieden von der Natrolithstruktur insofern, als das Tetraedernetzwerk im Natrolith nach einer einfachen, im Thomsonit nach einer innenzentrierten Translationsgruppe verknüpft ist. In der zur  $c$ -Achse parallelen Projektion (Abb. 58) macht sich dieser Unterschied aber nicht weiter bemerkbar, so daß die Dimensionen wie auch die Kanäle zwischen den  $[Si_5O_{10}]$ -Gruppen in beiden Fällen ganz ähnliche Gestalt und Größe besitzen. Die Umgebung jedes Kations der Type  $M_1$  ist ähnlich derjenigen der Kationen im Natrolith mit dem Zusatz, daß noch ein Wassermolekül  $aq_3$  gebunden wird, so daß die in Abb. 57 gezeichnete Gruppe mit der Koordinationszahl 7 entsteht. Dagegen sind die Kationen der Type  $M_2$  (wahrscheinlich  $Ca$ -Ionen) in engerem Abstand (2, 3 Å) von je zwei Sauerstoffionen und zwei Wassermolekülen, im weiteren Abstand (etwa 3,0 Å) von je vier anderen Sauerstoffionen umgeben. Eine nähere Diskussion der Struktur läßt erkennen, daß noch unbesetzte Hohlräume von gleicher Größe und Umgebung mit  $O$ - und  $H_2O$ -Molekülen vorhanden sind, in welche überschüssige  $Na$ -Ionen eingelagert werden können. Dadurch würde sich das Vorkommen natriumreicher natürlicher Thomsonite erklären, in denen die Gesamtzahl der positiven Ionen und der Pseudozellen von 6 auf 7,5 erhöht ist<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Durch den Ersatz von Kationen  $M_1$  oder  $M_2$  durch  $Ag$ -Ionen konnte gezeigt werden, daß im gewöhnlichen Thomsonit die Kationen  $M_1$  sich zur Hälfte aus  $Ca$ - und  $Na$ -Ionen zusammensetzen und daß  $Ag$ -Thomsonit durch Entfernung der Wassermoleküle  $aq_3$  teilweise entwässert ist, was auch mit der chemischen Analyse von M. H. HEY übereinstimmt (nach 192).

In der Pseudozelle befinden sich drei Gruppen von je vier untereinander gleichwertigen Wassermolekülen. Die eine Gruppe ( $aq_2$ ) bildet eine Zickzackkette parallel zur  $c$ -Achse wie im Natrolith, die zweite Gruppe ( $aq_1$ ) eine ähnliche Kette in dem anderen Kanal. Die dritte Gruppe ( $aq_3$ ) ist an die Kationen  $M_1$  gebunden und bildet eine Zickzackkette. Ihre Bindung ist relativ schwächer, so daß in Übereinstimmung mit einer Beobachtung von HEY ein Drittel des gesamten Wassergehaltes sehr leicht beim Erwärmen entfernt werden kann, während die restlichen zwei Drittel erst bei höheren Temperaturen entweichen.

### 3. Analcim ( $NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O$ ).

Der Feinbau des Analcim, eines typisch zeolithartigen Minerals, ist von J. GRUNER (207), E. SCHIEBOLD, W. TAYLOR, F. KÄSTNER und W. HARTWIG untersucht worden (43a, 53a, 143). Daraus ergab sich, daß eine vernünftige Struktur mit der dem Analcim ursprünglich zugewiesenen Symmetrie im Rahmen der kubischen Raumgruppe  $O_h^{10}$  nicht aufgebaut werden kann. Zur Erklärung des pseudosymmetrischen Verhaltens hat W. TAYLOR (53a) — wie auch vom Verfasser vermutet wurde (208b) — angenommen, daß sich die 32  $Si^{+4}$ - und 16  $Al^{+3}$ -Ionen statistisch nach Art eines Mischkristalls über eine 48zählige Lage der Raumgruppe  $O_h^{10}$  verteilen, so daß beide Zentren von Sauerstofftetraedern bilden, ähnlich wie beim Skapolith (vgl. S. 258).

E. SCHIEBOLD (208) nahm dagegen an, daß die wahre Symmetrie des Analcim einer niedriger symmetrischen, z. B. der tetragonalen Raumgruppe  $D_{4h}^9$ , entspricht, die Untergruppe zu  $O_h^{10}$  ist. Darin ist die 48zählige Punktlage so in strukturell unabhängige Komplexe aufgespalten, daß das Verhältnis  $Al:Si = 1:2$  gerade herauskommt (185). Die betrachtete kubische Symmetrie kann dann leicht als zwillingsmäßige Verwachsung tetragonaler oder evtl. niedriger symmetrischer Individuen erklärt werden, etwa in ähnlicher Weise wie die Zwillingsbildung und Mimesie bei dem morphologisch und chemisch nahestehenden Leucit (3)<sup>1</sup>. Vgl. HARTWIG (53a), l. c., S. 204.

An Hand der Abb. 59, welche eine Projektion der Analcimstruktur (nach TAYLOR) auf eine Würfelfläche darstellt, erkennt man leicht den Aufbau aus schraubenförmig verketteten Tetraederverbänden [ $Al_4Si_8O_{24}$ ], die ein Anionengerüst der Zusammensetzung [ $Si_{32}Al_{16}O_{96}$ ]<sup>-16</sup> bilden. In das Anionengerüst sind die 16  $Na^+$ -Ionen und die 16  $H_2O$ -Moleküle eingelagert. Erstere werden an 8 und mehr Sauerstoffionen gebunden, so daß die Elektrovalenzen des Anions abgesättigt werden. Die Wassermoleküle sind daher nur durch Streufelder an ihre Plätze gebunden und relativ leicht beweglich<sup>2</sup>, so daß sie beim Erhitzen ohne merkliche Änderung des Tetraedengerüsts durch die offenen

<sup>1</sup> Aus denselben Gründen, wie beim Skapolith ist eine Entscheidung zwischen beiden Annahmen vorläufig kaum möglich (vgl. S. 255).

<sup>2</sup> Die optischen und morphologischen Effekte bei der Entwässerung von Zeolithen hat F. RINNE in einer älteren Monographie ausführlich beschrieben (210)

Kanäle  $\parallel c$  entweichen können. Im gesättigten Zustand sind gerade alle 16 freien Gitterplätze mit  $H_2O$ -Molekeln besetzt, so daß ein stöchiometrisches Verhältnis 1 : 1 herauskommt [vgl. E. SCHIEBOLD (208)].

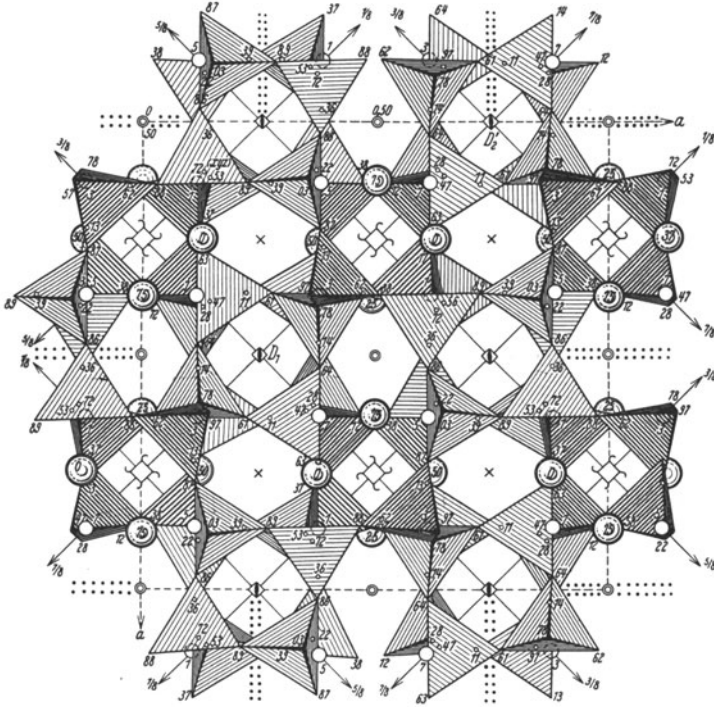


Abb. 59. *Analcim* (nach TAYLOR). Projektion der Basisgruppe  $\parallel c = 13,68 \text{ \AA}$  (Raumgruppe  $O_h^{10}$  bzw.  $D_{4h}^{20}$ ). Die beige-schriebenen Zahlen geben die Höhen der Atome in  $c/100$  an, zu oberst liegen die Atome  $03 = \frac{103}{100}c$ , zu unterm die Atome  $11 = \frac{11}{100}c$ . Die verdeckten Tetraederecken sind durch kleine leere Kreise gekennzeichnet. Schraubenartiger Aufbau um abwechselnd rechte und linke tetragonale Schraubenachsen. Man erkennt wieder die um die tetragonalen Drehspiegelachsen herumliegenden Viererringe, die aber nicht wie im Feldspat oder Skapolith direkt, sondern durch Vermittlung der dunkler schraffierten Tetraeder miteinander verknüpft werden, wie Abb. 60 näher verdeutlicht. Die großen Kugeln stellen  $Na$ -Ionen um die tetragonalen Schraubenachsen dar, die kleineren Kugeln Wassermoleküle. [Die beige-schriebenen Zahlen 1–7 bedeuten ihre Höhe über der Tafelenebene in Vielfachen von  $\frac{1}{8}c = 1,71 \text{ \AA}$ .] Die kleinen Doppelkreise bedeuten Symmetriezentren in  $0$  und  $\frac{1}{2}c$ , die Kreuze Symmetriezentren in  $\frac{1}{4}c$  und  $\frac{3}{4}c$ . Die Paragleitspiegelebenen  $(100)_0$ ,  $(100)_{1/2}$  und  $(010)_{1/4}$ ,  $(010)_{3/4}$  sind durch Doppelpunktreihen bezeichnet. ( $\rightarrow$  digonale Drehungsachsen  $\parallel [110]$  und  $[1\bar{1}0]$  in  $\frac{1}{8}c$ ,  $\frac{5}{8}c$ ,  $\frac{3}{8}c$  und  $\frac{7}{8}c$ .)

Leider sind bisher nur wenige Zeolithstrukturen mit einiger Sicherheit bekannt, so daß ihre gegenseitigen Beziehungen nicht so eindeutig festgestellt werden können, als es bei den einfacheren Gitterstrukturen der Fall ist. Immerhin kann wohl bereits soviel gesagt werden, daß die Zeolithe allgemein räumliche Tetraederverbände darstellen, so daß das Verhältnis  $(Si + Al) : O$  stets 1 : 2 ist.

Ferner ist zu vermuten, daß die Gitter größtenteils Gleitspiegel- oder Schraubenstrukturen darstellen und sich den verschiedenen Typen der  $\text{SiO}_2$  mehr nähern, als irgendeine andere Silikatstruktur (182). Dies ist auch vom genetischen Standpunkt einzusehen.

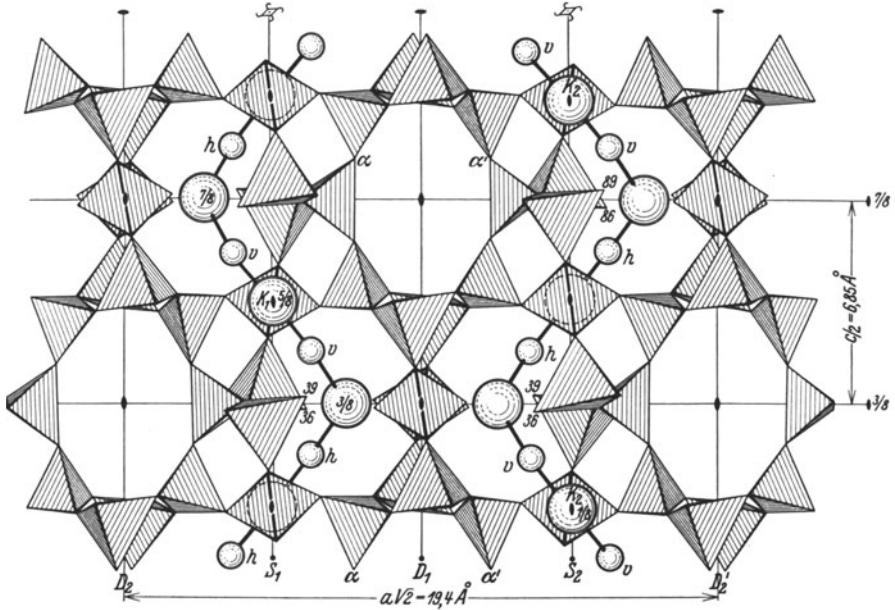


Abb. 60. *Analcim*. Projektion der Teilstruktur [links und rechts von der Ebene  $(110)_{3/8}$  durch  $D_2D_2'$  in Abb. 59] auf diese Ebene. Bezeichnung wie in Abb. 59. Die Verknüpfung mit den davor und dahinter liegenden Tetraederschichten geschieht an den freien Tetraederecken 36, 39; 86, 89 und den damit identischen Ecken. Die Abbildung läßt den schraubenartigen Aufbau der  $\text{Na}-\text{H}_2\text{O}-\text{Na}-\text{H}_2\text{O}$ -Ketten um die tetragonalen Schraubenachsen ( $S_1, S_2$ ) parallel zur  $c$ -Achse deutlich erkennen (vorn liegende Teilchen mit  $v$ , hinter der Achse liegende mit  $h$  bezeichnet). Baugruppen  $(\text{Si}, \text{Al})_{18}\text{O}_{24}$  mit der Symmetrie  $V$  sind ein integrierender Bestandteil der Struktur.

## IX. Tabellarische Übersicht über die bisher bekannten Silikatstrukturen nebst Erläuterungen.

In den Tabellen 1—4 wurden die Ergebnisse der Silikatstrukturforschung zusammengestellt. Es wurden nur diejenigen Silikate in die Tabelle aufgenommen, bei denen vollständige Strukturbeestimmungen vorliegen oder mindestens eine wahrscheinliche Struktur auf Grund morphologischer und kristallchemischer Beziehungen (Isomorphieverhältnisse u. a.) angegeben werden kann<sup>1</sup>. Die Ordnung der Silikate in diesen Tabellen entspricht der im Text durchgeführten Einteilung nach geometrischen Prinzipien. Wir unterscheiden demzufolge 4 Hauptgruppen:

<sup>1</sup> Die Strukturen, bei denen eine vollständige Parameterbestimmung mit Hilfe der Röntgeninterferenzen erfolgte, sind in der Tabelle mit (\*) bezeichnet.

I. Silikate mit isolierten  $(SiO_4)$ -Tetraedern bzw. -Tetraedergruppen (Inseltetraedergitter).

II. Silikate mit eindimensional unbegrenzten ketten- bzw. bandförmigen Tetraederverbänden (Ketten- und Bandtetraedergitter).

III. Silikate mit netzartigen, zweidimensional unbegrenzten Tetraederverbänden (Schichttetraedergitter).

IV. Silikate mit dreidimensional unbegrenzten, gitterhaften Tetraederverbänden (Gerüsttetraedergitter).

Innerhalb der einzelnen Gruppen erfolgt die weitere Unterteilung nach der Symmetrie der Tetraederverbände, wobei in der Hauptsache kubische, hexagonale bzw. trigonale und tetragonale Baupläne bzw. ihre entsprechenden Pseudosymmetrien unterschieden werden. Schließlich läßt sich, besonders bei der Gruppe IV noch eine feinere Unterteilung treffen, je nachdem die räumlichen Tetraederverbände mehr die Ketten- oder die Netzzusammenhänge hervortreten lassen.

Im einzelnen enthalten die Tabellen von den röntgenographischen Daten: die Raumgruppe (R.G.), die Kantenlängen und Winkel des Elementarkörpers (Spalte 6—8) und die Zahl der Moleküle in der Elementarzelle.

Leider sind die Angaben über das Vorkommen und den speziellen Chemismus der untersuchten Silikate vielfach recht mangelhaft, ebenso ist die Genauigkeit der gefundenen Konstanten nach den verwendeten Methoden oft verschieden und häufig nicht besonders angegeben. Wo in den Tabellen nichts weiter darüber vermerkt ist, dürfte im Allgemeinen die zweite Dezimale noch sicher sein. Es ist zu berücksichtigen, daß eine übertriebene Meßgenauigkeit bei dem oft schon in einer Lokalität schwankenden Chemismus der silikatischen Mischkristalle für die reine Strukturbestimmung zwecklos ist, wenn nicht ganze isomorphe Mischungsreihen hinsichtlich morphotropischer Effekte untersucht wurden.

Auch den Angaben der Raumgruppe ist bei den Silikaten wegen der weitgehenden isomorphen Vertretbarkeit entsprechender Ionen keine so große Bedeutung beizumessen. Ganz abgesehen von den Fällen, wo die Kristallklasse nicht feststeht oder infolge mimetischer Verzwilligung eine höhere Symmetrie vorgetäuscht wird, sind die Raumgruppenangaben in vielen Fällen zweifelhaft, wo ein gegenseitiger Ersatz von Ionen mit ähnlichem Streuvermögen (z. B.  $Si^{+4} \rightarrow Al^{+3}$ ,  $Na^+ \rightarrow Mg^{+2}$  usw.) und eine (statistische) Verteilung über die zur Verfügung stehenden Punktlagen möglich ist<sup>1</sup>. Daher ist auch häufig die Frage, ob ein statistischer Ersatz vorliegt oder ob eine geordnete Verteilung der Fremdionen im Gitter stattfindet auf rein röntgenographischem Wege schwer oder gar nicht zu entscheiden, wofür Beispiele angegeben wurden (S. 255). Ferner kann die Position sehr leichter Ionen mit geringem Streuvermögen (z. B.  $Li^+$ ,  $Be^{+2}$ ,  $B^{+3}$ ;  $O^{-2}$  usw.) gegenüber den anderen Gitterionen, besonders wenn sie nur in geringen Mengen vorhanden sind, nicht mit Sicherheit festgelegt werden. Wenn  $OH^-$  oder  $F^-$ -Ionen vorhanden sind, so wirken sie im Streuvermögen wie  $O^{-2}$ -Ionen und können nur nach dem Analysenbefund und dem Verhalten des  $H_2O$  bei höheren Temperaturen an Stelle

<sup>1</sup> Von BARTH und POSNJAK sind derartige Punktlagen, über die sich chemisch verschiedene Atomsorten verteilen, als „equipoints“ bezeichnet worden, jedoch haben schon vorher TAYLOR (53a) und der Verfasser (208b) auf diese Möglichkeit hingewiesen.

von  $O^{-2}$ -Ionen gemäß den PAULINGSchen Regeln in bestimmte Gitterplätze eingeordnet werden<sup>1</sup>.

Recht unklar ist noch die Rolle des Wasserstoffions ( $H^+$ ) in Silikaten und die Art seiner Bindung an das Anionentetraedergerüst. Wenn dies auch vielfach entsprechend der starken Polarisationswirkung des  $H^+$  unter Bildung von  $OH^-$ -Ionen geschieht, so besteht auch die Möglichkeit einer symmetrischeren Bindung in Gestalt von  $O-H-O$ -Komplexen (wie z. B. im  $K_2HPO_4$ ). Ein direkter isomorpher Einbau von  $H^+$  (bzw.  $H_2O$ ) an Stelle von Alkaliionen, wie von seiten mancher Mineralanalytiker [JAKOV (24, 25), GOSSNER (215) u. a.] angenommen wird, ist in Anbetracht der großen Unterschiede der Ionenradien unwahrscheinlich. Dagegen ist es nicht ausgeschlossen, daß das  $H^+$  auch als alkaliähnliches Hydroniumion ( $H_3O^+$ ) bei der Bildung von Silikaten aus wäßriger Lösung ins Gittergerüst eingebaut wird, etwa in Analogie zum ( $H_3O$ )[ $ClO_4$ ], bei welchem der Nachweis des Einbaues von  $H_3O^+$ -Ionen durch VOLMER und HERRMANN erbracht wurde.

Aus Platzmangel mußte auf die Angabe der Koordinaten und Parameter der Atome in der Basisgruppe hier verzichtet werden. Es sei hier auf die einschlägige Originalliteratur und die Sammelreferate (214) verwiesen. Es wurde versucht, diese Lücke durch Vermehrung der Abbildungen auszufüllen, wodurch für viele Zwecke bessere Übersicht gewonnen wird, als aus den Koordinatenangaben<sup>2</sup>.

Was schließlich noch die Beziehungen des nach rein strukturellen Gesichtspunkten aufgestellten Silikatsystems zu der bisher üblichen auf chemischer Basis beruhenden Klassifikation betrifft, so wurde bereits in der Einleitung auf deren Schwächen hingewiesen und es wurden auch die Gründe hierfür aufgedeckt.

Ein gemeinsamer Zug, welcher am besten beim Vergleich mit dem klassischen System von DANA (2) hervortritt, ist die kontinuierliche Änderung des Quotienten Sauerstoff: Silizium (bzw. zu den mit  $Si^{+4}$  isomorphen Ionen) beim fortschreitenden Polymerisationsprozeß und das Auftreten von Inseln-, Ketten-, Netz- und Gitterstrukturen der  $SiO_4$ -Tetraederverbände. Im großen und ganzen steht damit auch die z. B. bei NIGGLI (5) angegebene Einteilung in einfache und komplexe Silikate und nach zunehmendem Gehalt an Hydroxyl bzw. Wasser im Einklang, wenngleich auch diese Unterscheidung vom strukturellen Standpunkt nicht mehr so wichtig erscheint<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Es ist bemerkenswert, daß unter den bisher untersuchten natürlichen Silikaten niemals  $OH$ -Gruppen an Stelle von  $O^{-2}$  an Silizium gebunden gefunden wurden, was auch mit der großen Instabilität der „hypothetischen“ Kieselsäuren zusammenhängt. Vor einer weitgehenden Verallgemeinerung dieses Befundes muß aber entschieden gewarnt werden, es ist möglich, daß synthetische Silikate unter anderen Bildungsbedingungen existieren, in denen ein Teil der  $O$ -Ionen am  $Si$  durch  $OH^-$  oder  $F^-$  ersetzt ist [vgl. H. SEIFERT (212), P. NIGGLI und BRANDENBERGER (14b)].

<sup>2</sup> Am besten lassen sich die räumlichen Verhältnisse an guten Strukturmodellen übersehen. Deren Herstellung ist aber bei diesen komplizierten Strukturen recht umständlich, auch sind meines Wissens derartige Modelle noch nicht im Handel zu erhalten. Photographien, auch Stereophotogramme solcher Strukturmodelle geben meistens auch keinen klaren Überblick. Es wurden daher kotierte Parallelprojektionen der Tetraedergerüste in verschiedenen Richtungen gezeichnet, in denen das Wesentliche hervorgehoben ist.

<sup>3</sup> Neuerdings wurde von P. NIGGLI und E. BRANDENBERGER (14b) eine allgemeine Systematik der gesteinsbildenden Silikate in Grundzügen umrissen, die sozusagen eine

Im übrigen entsprechen die Gruppen I im allgemeinen dem Typus der Orthosilikate, die Gruppen II den Metasilikaten, die Gruppen III und IV den Polysilikaten der älteren chemischen Einteilung, wenn auch im einzelnen viele Abweichungen eintreten.

Gewisse Abarten der den Typen I—IV zugehörigen Strukturen entstehen durch gesetzmäßige, zum Teil bis in feinbauliche Dimensionen gehende Einlagerung fremder Gitterbestandteile zwischen die Tetraederinseln, -ketten, -bänder, -netze und die dreidimensionalen Tetraedergerüste. Sie sollen im folgenden als Einlagerungsstrukturen bezeichnet werden<sup>1</sup> (z. B. Humitgruppe, Staurolith, Topas, Cancrinit, Sodalith, Skapolith).

Innerhalb der durch die Art des Tetraederverbandes vorgegebenen Symmetrie des Grundbauplanes unterscheiden sich die Strukturen im einzelnen, besonders bei den Typen I—III durch die Art der koordinativen Verknüpfung der Tetraederinseln, -ketten, -bänder und -netze durch die zwischengelagerten Metallionen. Es wurde deshalb die Einteilung weiter nach der Koordinationszahl dieser Ionen vorgenommen, entsprechend der bei den reinen Koordinationsgittern üblichen Systematik [V. M. GOLDSCHMIDT (15), P. NIGGLI (13/14), L. PAULING (35/36), P. NIGGLI und BRANDENBERGER (14a, b), LAVES (46), NOWACKI (213) u. a.]. Diese Unterteilung entspricht — gegenüber der noch von NÁRAY-SZABÓ (51) zugrunde gelegten Gruppierung<sup>2</sup> nach der chemischen Valenz — der neueren Auffassung, daß bei den meisten anorganischen Strukturen das Koordinationsprinzip vorherrschend ist. Die Größe der Ionenbausteine bzw. die Radienquotienten Kation : Anion sind in erster Linie für die Koordination ausschlaggebend. Die Ionenladung tritt mehr zurück, da sie durch zum Teil entsprechenden isomorphen Ersatz von Anionen, z. B. von  $O^{-2}$  durch  $OH^{-}$ ,  $F^{-}$ , zum Teil durch gleichzeitigen Austausch von

Umkehrung des hier benutzten Prinzips darstellt. Darnach werden ganz allgemein die am häufigsten kristallisierenden wasserfreien Silikate als ein „allseits ins Unendliche reichendes, praktisch einparametrisches *O*-Polyedergerüst“ aufgefaßt. Das einfachste Haufwerk wird erhalten, „wenn alle zur Herstellung des ins Unendliche reichenden Zusammenhangs mindestens nötigen Polyeder Tetraeder oder tetraederähnliche Körper sind“. Die  $OH$ - und  $H_2O$ -haltigen Silikate können als „Aufblätterung“ (z. B. im Falle der Glimmer, Chlorite, Talk- und Kaolinmineralien) und als „Aufbänderung“ (im Falle von Amphibol, Chrysotil usw.) eines ehemals vorhandenen  $BO_2$ -Gitters aufgefaßt werden (Anpassung der Strukturbilder an tiefere Temperaturen).

<sup>1</sup> NÁRAY-SZABÓ nennt diese Gitter in seiner Systematik „basische Zweige der Grundform“. Im Hinblick auf die strenge geometrische Klassifizierung erscheint aber die obige Bezeichnung hier mehr angebracht.

<sup>2</sup> Die Verknüpfung von rein geometrischer Einteilung mit dem Begriff der normalen chemischen Valenz wirkt sehr störend bei dem Silikatsystem von NÁRAY-SZABÓ. Einmal kommen Typen zustande, die in der Natur gar nicht auftreten, sodann werden zusammengehörige Strukturen, wie z. B. Beryll und Cordierit auseinandergerissen, ferner läßt sich die Einteilung nach der Valenz nur bei der Gruppe I (Orthosilikate) einigermaßen durchführen, weil hier kein merklicher isomorpher Ersatz von  $Si^{+4}$  durch  $Al^{+3}$  auftritt.

$Si^{+4}$  durch  $Al^{+3}$  in den Tetraederverbänden beim Ersatz von  $Ca^{+2}$  durch  $Na^+$ ,  $Mg^{+2}$  durch  $Li^+$  usw. gemäß den PAULINGSchen Regeln kompensiert werden kann [V. M. GOLDSCHMIDT (15e), F. MACHATSCHKI (32, 181)]<sup>1</sup>.

## X. Allgemeines über die Beziehungen der Silikatstrukturen zu ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften.

In den weiteren Spalten der Tabellen wurden noch eine Anzahl physikalischer Daten der betreffenden Silikate aufgenommen (spezifisches Gewicht, Härte nach der Skala von MOHS, mittlerer Brechungsindex, Doppelbrechung und optischer Charakter, Spaltbarkeit). Diese Daten ermöglichen einen (wenn auch vorläufig mehr qualitativen) Vergleich zwischen der Struktur und den hauptsächlichsten physikalischen Eigenschaften.

### a) Mechanische Eigenschaften.

#### 1. Härte und Festigkeit.

Die Silikate sind durch eine relativ große Härte und Festigkeit des Gitters, z. B. gegenüber den typischen Salzen oder organischen Verbindungen (Molekülgittern) ausgezeichnet. Dies hängt damit zusammen, daß in den Silikatgittern allseitig starke koordinative Bindungen vorhanden sind, die bei den relativ kleinen und hochgeladenen Ionen ( $Si^{+4}$ ,  $Al^{+3}$  usw.) wohl schon Übergänge zur unpolaren Bindung (Hauptvalenzbindung) bilden (vgl. I, S. 365). Ein gewisses Maß für die Härte bildet die „Packungsdichte“ der Struktur. Hierbei sind die „großen“ Anionen, insbesondere  $O^{-2}$  ( $F^-$ ,  $OH^-$ , sowie eventuell eingelagerte  $Cl^-$ ,  $CO_3^{-2}$ ,  $SO_4^{-2}$ -Ionen) von ausschlaggebender Bedeutung. Wegen ihrer großen Menge im Verhältnis zu den Kationen und übrigen Anionen wird das Gesamtvolumen eines Silikatgitters zu fast 90% von den Sauerstoffionen beansprucht [V. M. GOLDSCHMIDT (15e)]. Das übrige Volumen wird von den großen Alkali- und Kalkalkalitionen und anderen Kationen eingenommen. Darnach können wir das von einem  $O^{-2}$ -Ion im Elementarkörper eingenommene Volumen ( $V$ ) als Maß für die Packungsdichte ansehen. Für eine dichteste Sauerstoffpackung wäre  $V =$  etwa  $14 \text{ \AA}^3$  [nach W. L. BRAGG (17)]. Solche dichteste Packungen finden wir hauptsächlich bei Metalloxyden und oxydischen Erzen ( $BeO$ :  $V = 13,6$ ; Korund  $Al_2O_3$ :  $V = 14,0$ ; Chrysoberyll  $BeAl_2O_4$ :

<sup>1</sup> Der analytisch beobachtete Ersatz kristallchemisch gleichwertiger Gruppen wie z. B.  $NaSi \rightleftharpoons CaAl$ ;  $CaMg \rightleftharpoons NaAl \rightleftharpoons NaFe$ ;  $LiAl \rightleftharpoons Mg_2$  usw. „gekoppelter Atomersatz“ (NIGGLI, GOSSNER, KUNITZ u. a.) ist strukturchemisch im obigen Sinne zu deuten (vgl. auch 181).



$V = 14,1$ ; Spinell  $MgAl_2O_4$ :  $V = 16,4$ ) [vgl. W. L. BRAGG und J. WEST (17a)].

Beim Vergleich dieser Werte in den Tabellen treten folgende Gesetzmäßigkeiten zutage: Große Härte, dichte Packung und hoher

Tabelle 5\*. Vergleich von Packungsdichte, Härte und optischen Daten.

Typ	Mineralgruppe	Mittlere Härte	Mittlere Brechung	Mittleres Sauerstoffvolumen ( $V$ )	Mittlere Doppelbrechung	Optischer Charakter
I. Inselgitter	Oxyde und oxyd. Erze	7,5—9	1,77	15,0	— <sup>1</sup>	
	Phenakitgruppe	7,5—8	1,65	14,1	0,016	+
	Zirkongruppe	7—7,5	1,92	16,0	0,059	+
	Granatgruppe	7—7,5	1,76	16,8	—	
	Sillimanit } Andalusit }	6—7,5	1,65	17,0	0,015	±
	Olivingruppe	6—7	1,73	19,6	0,034	±
	Humitgruppe	6—6,5	1,62	17,7	etwa 0,03	+
	Mittel:	etwa 7	1,73	16,7	0,03	—
II. Ketten- gitter Bandgitter	Pyroxengruppe	5,5	1,70	18,8	0,019	±
	Amphibolgruppe	5,5	1,65	19,1	0,021	±
	Mittel:	5,5	1,675	18,95	0,020	
III. Schichten- gitter	Talkgruppe	1—2	1,586	etwa 20	0,049	—
	Glimmergruppe	2,5—3	1,596	19,8	0,015	—
	Chloritgruppe	2,5	1,584	19,3	0,010	±
	Chloritoidgruppe	3,5—4,5	1,643	18,2	0,012	±
	Melilithgruppe	etwa 5	1,620	22,5	0,016	±
	Apophyllit	4,5—5	1,534	32,0	0,001	±
	Mittel:	etwa 3,5	1,594	21,9	0,017 <sup>2</sup>	
IV. Gerüst- gitter	Beryll-Cordierit	etwa 7,5	1,55	20,0	0,007	—
	Feldspatgruppe	6—6,5	etwa 1,55	21,9	0,008	—
	Quarz	7	etwa 1,54	19,4	0,008	+
	Nephelingrouppe	6—7	1,52	24,0	0,004	—
	Sodalithgruppe	5—6	1,493	28,9	—	
	Cancrinitgruppe	5—6	1,525	31,1	0,009 bis 0,030 <sup>3</sup>	+
	Zeolithe	5—5,5	1,484	etwa 27 und mehr	etwa 0,012	±
	Mittel:	etwa 6—6,5	1,525	25,1	0,008	

Brechungsindex laufen im allgemeinen parallel. Im einzelnen finden wir die höchsten Werte für die Silikate mit getrennten  $[SiO_4]$ -Gruppen, die typische Koordinationstrukturen mit hexagonal — (Phenakit, Olivin-  
gruppe) bzw. kubisch — (Cyanitgruppe, Staurolith) oder gemischt —

\* Tabelle 4 siehe S. 288 uff.

<sup>1</sup> — bedeutet optisch isotrop. <sup>2</sup> Bei Nichtberücksichtigung der Talkmineralien.

<sup>3</sup> Hohe Doppelbrechung bei den  $CO_3$ -reichen Gliedern.

dichtester Packung (Topas) bilden: Eine recht dichte Packung haben auch die Granate, trotzdem die Sauerstoffatome hier keine geometrisch ausgezeichnete Anordnung bilden. Dabei lassen sich noch Unterschiede bei den Typen finden, wo nur Ionen in Vierer- und Sechserkoordination auftreten gegenüber den Strukturen mit größeren Ionen (besonders  $Ca^{+2}$ ) mit Achterkoordination. Diese bringen beträchtliche Gitteraufweitungen zustande, wie bereits z. B. beim Monticellit (Ersatz von  $Mg^{+2} \rightarrow Ca^{+2}$ ) erörtert wurde (vgl. I S. 358).

In dem Maße, wie die Polymerisation der Tetraeder zu Ketten, Bändern, Netzen und Gerüsten erfolgt, verringert sich die Packungsdichte der Strukturen [open structures nach W. L. BRAGG (17), „dünne Kugelpackungen“ nach HÆESCH-LAVES].

Damit ist eine deutliche Verringerung der Härte verbunden; diejenige der Ketten-, Band- und Schichtengitter erscheint im Verhältnis zur Härte der dreidimensionalen Netzgitter zu niedrig, was durch die besonders ausgeprägte Anisotropie der Kohäsionseigenschaften (vollkommen bzw. ausgezeichnete) Spaltbarkeit parallel zur Kettenachse bzw. zur Schichtebene vorgetäuscht wird.

## 2. Spaltbarkeit.

Es bestehen deutliche Beziehungen zwischen der Struktur der vier genannten Silikattypen und der Spaltbarkeit. Die Inselgitter und dreidimensionalen Netzgitter zeigen in der Regel keine so ausgeprägte Spaltbarkeit wie die Ketten- und Schichtengitter<sup>1</sup>.

### a) Inselgitter.

Meist ist die Spaltbarkeit, wenn vorhanden, nur deutlich oder ziemlich deutlich, sie erfolgt in der Hauptsache parallel zu den Ebenen der dichtesten Sauerstoffpackungen, z. B. parallel der pseudohexagonalen Basis {010} in der Olivin- und Humitreihe sowie beim Topas, parallel zu den Ebenen des pseudokubischen Rhombendodekaeders beim Cyanit und Staurolith. In anderen Fällen sind die Beziehungen nicht so ausgeprägt, wenn die Koordinationskräfte der zwischen die  $[SiO_4]$ -Tetraeder gelagerten Ionen relativ stark und vergleichbar mit den Bindungen  $Si-O-Si$  sind (Granatgruppe, Zirkon u. a.).

### b) Ketten- und Bandgitter.

Die in der Regel sehr gute Spaltbarkeit verläuft fast immer parallel zur Ketten- und Bandachse, worauf schon hingewiesen wurde. Bei den pseudotetragonalen Strukturen ist der Spaltwinkel nahe  $90^\circ$  (Pyroxene, Sillimanit), bei den pseudohexagonalen Strukturen (Amphibole) nahe an  $120^\circ$ .

<sup>1</sup> Allgemeine Betrachtungen über Struktur und Spaltbarkeit vgl. TERTSCH (216).

c) Schichtengitter.

Bei den hexagonalen Schichtengittern ist meist eine ausgezeichnete Spaltbarkeit parallel zur Ebene der Tetraedernetze vorhanden (Talk, Glimmer). Die tetragonalen Schichtengitter, deren Netze häufig stark gewellt sind (Apophyllit, Melilith) besitzen ebenfalls eine, wenn auch nicht ganz so vollkommene Spaltbarkeit nach der Schichtfläche.

d) Dreidimensionale Netzgitter.

Die typischen Tetraederfachwerke, in denen nach den drei Richtungen des Raumes Hauptbindungen  $Si-O-Si$  bzw.  $Si-O-Al$  in nahezu gleicher Zahl existieren (Quarz, Tridymit, Cristobalit, Beryll), weisen keine deutliche Spaltbarkeit auf. Die Hauptvalenzgitter, welche noch eine dichtere Packung der Tetraeder nach Ketten oder Schichten erkennen lassen (vgl. Abb. 55), zeigen auch meist eine

Tabelle 6. Vergleich der Bindungsfestigkeit und der Spaltbarkeit.

Mineral	Ebene	Elementarfläche in $A^2$	Zahl der Bindungen $M-O-Si$	Zahl der Bindungen $M-O-Si$ quer zum Schnitt pro 100 $A^2$	Beobachtete Spaltbarkeit	Bemerkungen über die „Glätte“ der Spaltfläche in der Struktur
Tridymit	0001	21,9	1	4,55	—	glatt*
	10 $\bar{1}0$	41,3	2	4,84	10 $\bar{1}0$ u. d.	Ringspaltung
	11 $\bar{2}0$	71,5	4	5,58	—	Ringspaltung
Nephelin	0001	88,2	4	4,55	0001 u. v.	wellig
	10 $\bar{1}0$	85,8	4	4,65	10 $\bar{1}0$ d.	Ringspaltung wellig, Ring- spaltung
Cancrinit	11 $\bar{2}0$	149,0	8	5,37	—	glatt
	0001	137,5	6	4,36	10 $\bar{1}0$ v.	glatt
	10 $\bar{1}0$	65,3	2	3,05	10 $\bar{1}0$ v.	glatt
Davyn	11 $\bar{2}0$	113,0	4	3,55	11 $\bar{2}0$ g.	etwas wellig
	0001	142	6	4,22	0001 v.	glatt
	10 $\bar{1}0$	68,5	2	2,92	10 $\bar{1}0$ v.	glatt
Beryll	11 $\bar{2}0$	118,5	4	3,38	—	glatt*
	0001	79,8	6	7,50	0001 u. v.	1
	10 $\bar{1}0$	84,5	8	9,40	—	2
$\alpha$ -Quarz	11 $\bar{2}0$	146,5	12	8,16	—	Ringspaltung <sup>3</sup>
	0001	20,7	2	9,65	—	
	10 $\bar{1}0$	26,3	2	8,84	—	
	11 $\bar{2}0$	45,5	4	8,80	—	
	10 $\bar{1}1$	70,0	4	5,70	—	4

Abkürzungen: v. = vollkommen, z. v. = ziemlich vollkommen, g. = gut, s. d. = sehr deutlich, d. = deutlich, u. d. = undeutlich, u. v. = unvollkommen.

<sup>1</sup> Trennung von 6  $Al-O + 6 Be-O = 6e$ .

<sup>2</sup> ( $M = Si$  oder  $Al$ ) Wert  $Si-O = 1e$ , zwischen  $Al-O$  und  $Si-O$  vorläufig kein Unterschied gemacht.  $8 Be-O + 8 Al-O = 8e$ .

<sup>3</sup>  $12 Al-O + 4 Be-O + 4 Si-O = 12e$ .

<sup>4</sup> Blätterdurchgänge bei Druck beobachtet.

Tabelle 6. (Fortsetzung.)

Mineral	Ebene	Elementar- fläche in $\text{Å}^2$	Zahl der Bin- dungen M—O—Si	Zahl der Bindungen M—O—Si quer zum Schnitt pro 100 $\text{Å}^2$	Beobachtete Spaltbarkeit	Bemerkungen über die „Glätte“ der Spaltfläche in der Struktur
Danburit	001	70,0	4	5,70	001 u. d.	glatt
	010	67,4	4	5,95	—	wellig, Ring- spaltung
	100	61,7	6	9,70	—	wellig, Ring- spaltung
	110	108	4	3,70	—	glatt *
Feldspat	001	113	4	3,54	001 v.	glatt
Orthoklas	010	114	4	3,50	010 g.	glatt
Adular	110	50,0	2	4,00	110 u. v.	Ringspaltung
Sanidin	$\bar{2}01$	86,5	4	4,64	$\bar{2}01$ u. v.	Ringspaltung
Albit	001	107	4	3,74	001 v.	} wie Orthoklas
	010	108	4	3,70	010 g.	
	110	50,0	2	4,00	110 u. v.	
	001	105	4	3,81	001 v.	
Anorthit	010	106	4	3,78	010 g.	} wie Orthoklas
	110	50,0	2	4,00	—	
	001	107	4	3,74	001 v.	
Skapolith	100	91,8	4	4,35	100 z. v.	glatt
	110	130	4	3,08	110 d.	Ringspaltung
	001	146	8	5,50	—	wellig
Natrolith	100	124	8	6,44	—	Ringspaltung
	010	122	8	6,56	010 u. v.	Ringspaltung
	001	345	16	4,65	—	Ringspaltung
	110	175	4	2,28	110 v.	glatt
Skolecit	100	124	8	6,44	—	} wie Natrolith
	010	122	8	6,56	—	
	001	345	16	4,65	—	
	110	175	4	2,28	110 v.	
Thomsonit	100	86,5	2	2,32	100 s. d.	glatt
	010	86,5	2	2,32	010 s. d.	glatt
	001	171	8	4,70	Absonder.	wellig
	110	123	8	6,50	—	Ringspaltung
Sodalith	100	78,5	4	5,1	—	Ringspaltung
	110	111	4	3,6	110 d.	Ringspaltung
	111	136	6	4,4	—	Ringspaltung
Cristobalit	100	50,7	4	7,88	—	wellig
	110	71,8	4	5,56	—	glatt
	111	88,0	4	4,57	—	glatt *
Carnegieit	100	54,3	4	7,35	—	} wie Cristobalit
	110	77,0	4	5,18	—	
	111	94,0	4	4,26	—	
Analcim	100	187,5	8	4,28	100 u. d.	wellig
	110	265	12	4,50	—	Ringspaltung
	111	325	18	5,55	—	Ringspaltung

Abkürzungen: v. = vollkommen, z. v. = ziemlich vollkommen, g. = gut, s. d. = sehr deutlich, d. = deutlich, u. d. = undeutlich, u. v. = unvollkommen.

(\* bedeutet: Theor. Spaltbarkeit zu erwarten, aber nicht beobachtet.)

deutliche bis vollkommene Spaltbarkeit parallel zur Kettenrichtung oder zur Schichtebene der Kette. Bei den pseudotetragonalen Strukturen der Feldspäte, Skapolithe, Natrolithe erfolgt die Spaltung in der Hauptsache nach dem „pseudotetragonalen“ Prisma, bei den hexagonalen bzw. pseudohexagonalen Typen (Nephelin, Cancrinit, Cordierit u. a.) nach dem „hexagonalen Prisma“. Gehen die Hauptbindungen mehr in Schichten, wie z. B. im Danburit (mit  $B_2O_7$  und  $Si_2O_7$ -Gruppen), so erfolgt die Spaltung parallel zur bevorzugten Schichtebene; in anderen Fällen, wo keine so ausgeprägten Unterschiede vorhanden sind, wie z. B. bei den hexagonalen Nephelin- und Davynstrukturen werden mehrere Spaltbarkeiten beobachtet. In der Tabelle 6 ist einem Gedanken von L. PAULING folgend die Zahl der Bindungen  $Si-O-Si$  bzw.  $Si-O-Al$  quer zum Schnitt nach verschiedenen kristallographischen Ebenen pro  $100 \text{ \AA}^2$  für eine Anzahl Silikate mit dreidimensionalen Tetraederfachwerken berechnet worden zum Vergleich mit der beobachteten Spaltbarkeit. Es zeigt sich unverkennbar eine Korrelation zwischen dieser Zahl, der Lage der Spaltebenen und der „Güte der Spaltbarkeit“. Zur Klärung der feineren Unterschiede müßte jedoch die Betrachtung auch auf die Zahl der übrigen durchschnittlichen Bindungen  $\overset{III}{M}-O$ ,  $\overset{II}{M}-O$  und  $\overset{I}{M}-O$  ausgedehnt werden. Auch werden der mehr oder minder glatte Verlauf der Trennungsflächen und das Durchtrennen von „Ringbindungen“ von Einfluß sein.

### b) Morphologische Eigenschaften.

Die Beziehungen zwischen der Morphologie und der Struktur der Silikate sind noch sehr wenig systematisch erforscht (vgl. P. NIGGLI 217). Die bisherigen Erfahrungen weisen darauf hin, daß die Richtungen der „Hauptvalenzbindungen“ (kürzeste Bindungsrichtungen) häufig ausgeprägte Wachstumsrichtungen sind. So sind die ausgesprochenen Kettengitter (z. B. Pyroxene, Hornblenden) in der Regel faserig und stengelig parallel zur Kettenrichtung (vgl. I S. 389), die Schichtengitter (z. B. Glimmer) dagegen meist tafelig und blättrig ausgebildet. Der Einfluß der physikalisch-chemischen Faktoren bei der Kristallisation (Temperatur, Druck, Lösungsgenossen, Adsorption usw.) macht sich aber auch hier in typischen Trachtänderungen bereits stark geltend. Besonders bei dem Insel- und Hauptvalenztetraederverbänden, wo nicht so ausgesprochene Anisotropien der Hauptbindungen vorhanden sind, können die noch bestehenden strukturbedingten Unterschiede der Hauptwachstumsrichtungen stark verwischt werden, so daß oft keine deutlichen Beziehungen mehr erkennbar sind.

### c) Optische Eigenschaften.

Die grundlegenden Arbeiten, in denen die elektromagnetischen Vorgänge in anisotropen Kristallen mit der Kristallstruktur in Zusammenhang gebracht werden, rühren von P. P. EWALD (1912) (218) her. Allgemeiner, aber von mehr formaler Bedeutung sind die Ansätze von A. BORN, in denen die Kristalloptik als Teilerscheinungen der allgemeinen Gitterdynamik abgeleitet werden (219). Interessante Anwendungen der EWALD-BORNschen Theorie wurden in den Arbeiten von HERMANN (220), MARK und STEINBACH (221), HYLLEAAS (222) u. a. gemacht. Letzterer berechnete z. B. die Brechungsindizes, die Doppelbrechung und das Drehungsvermögen von  $\alpha$ -Quarz (Hochquarz) im Wellenlängenbereich von 3000—7000 Å und fand gute Übereinstimmung mit der Beobachtung unter der Annahme, daß nur in den Anionen verschiebbare Resonanzelektronen vorhanden sind. Die quantitative Durchrechnung von Gittern mit zahlreichen variablen Strukturparametern bietet große Schwierigkeiten, da das Resultat noch viel empfindlicher von der Variation der Strukturparameter abhängt als die Röntgeninterferenzen. Ferner erfordert die Methode eine möglichst genaue Kenntnis des Dispersionsverlaufs im ganzen Wellenlängenbereich zur Ermittlung der Zahl und Eigenfrequenzen der quasielastisch gebundenen Resonanzelektronen. W. L. BRAGG (223) hat eine vereinfachte Methode angegeben und zur Bestimmung der Doppelbrechung von Kalkspat und Aragonit sowie anderen Kristallen verwendet, die zwar die Brechungsindizes nur für eine bestimmte Wellenlänge ergibt, dafür aber nur die Polarisierbarkeit der Ionen für die betreffende Wellenlänge als bekannt voraussetzt, die aus der Molekularrefraktion von WASASTJERNA (224) sowie von FAJANS und JOOS (225) berechnet wurden.

Nach der Formel von LORENZ-LORENTZ wird für eine gegebene Wellenlänge  $\lambda$  der Brechungsindex eines nichtleitenden isotropen Körpers mit dem Molekularvolumen ( $V = M/d$ ) durch die bekannte Beziehung:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot V = R = \frac{4\pi}{3} \gamma_0 \quad (\gamma_0 = \text{molekulare Polarisierbarkeit})$$

verknüpft. Die Größe  $R$  (Molekularrefraktion) ist derjenige Bruchteil des Substanzvolumens, welcher von den Molekülen selbst eingenommen erscheint (optisches Eigenvolumen), sie kann aber ihrer Herleitung nach nicht als das wahre Eigenvolumen angesehen werden [vgl. P. NIGGLI (5)]. Die Molekularrefraktion eines Kristalls mit kugelsymmetrischen Gitterionen sollte sich additiv aus den Beiträgen der einzelnen Ionen (Ionenrefraktionen) zusammensetzen, falls die Ionen durch den Einbau in das Kristallgitter nicht beeinflußt werden. Die Erfahrung lehrt aber, daß dies bei Kristallen nur in roher Annäherung der Fall ist (vgl. 225). Genauere Untersuchungen besonders von

FAJANS und JOOS (225), WASASTJERNA (224) ergaben, daß die Änderungen im allgemeinen desto größer sind, je größer die Refraktion selbst ist, d. h. je leichter polarisierbar das Ion ist. Die molekulare Polarisierbarkeit für gewöhnliches Licht ist besonders hoch bei den großen Anionen ( $O^{-2}$ ,  $F^{-}$ ,  $Cl^{-}$  usw.) mit geringer Ladung, während die Kationen im allgemeinen kleiner und fester sind. Andererseits wirkt auch das Anion auf das Kation lockernd, d. h. refraktionserhöhend ein, besonders bei großen Kationen ( $K$ ,  $Rb$ ,  $Cs$ ) und kleineren Anionen (besonders  $F^{-}$ ) (FAJANS 225). Als ungefähre Größe der Ionenrefraktionen wird z. B. angegeben ( $17c$ ) in  $cm^3/Mol$  für  $Na$ -Licht:  $Cl^{-} = 8,45$ ;  $O^{-2} = 3,3-3,6$ ;  $Mg^{+2} = 0,4$ ;  $Ca^{+2} = 2,0$ ;  $Al^{+3} = 0,3$ ;  $Na^{+} = 0,7$ ;  $Si^{+4} = 0,25$ ;  $NH_4^{+} = 4,13$ .

Darnach wird die Molrefraktion der Silikate fast gänzlich von denjenigen der  $O^{-2}$ -Ionen bestimmt. Rechnen wir mit dem unteren Wert  $R_0 = 3,3$ , so erhalten wir für eine dichteste Packung von  $O^{-2}$ -Ionen den Index  $n = 1,71$ ; mit  $R_0 = 3,6$ ;  $n = 1,797$ .

In der folgenden Tabelle sind die mit Hilfe dieser Ionenrefraktionen berechneten Molrefraktionen ( $R$ ) für einige Silikate zusammengestellt.

Tabelle 7. Molrefraktionen von Silikaten.

Mineral	$M$	$d$	$V$	$V_0$	$z$	$n_{\text{beob.}}$	$R_{\text{ber.}}^{(I)}$	$R_{\text{ber.}}^{(II)}$	$R_{\text{beob.}}$
Korund	101,94	4,00	25,5	14,05	3	1,771	10,5	11,4	10,6
Disthen	162,1	3,61	44,8	15,05	5	1,7222	17,35	18,85	17,75
Olivin <sup>1</sup>									
(Forsterit)	140,7	3,216	43,7	18,3	4	1,651	14,25	15,45	15,9
Granat <sup>1</sup>									
(Grossular)	450,4	3,605	125,6	17,3	12	1,747	46,95	50,55	51,0
Diopsid	216,51	3,23	67,1	18,1	6	1,6718	22,7	24,5	25,1
Tremolit <sup>1</sup>	812,22	3,027	270,0	18,3	24	1,616	87,2	94,5	94,5
Muskowit	378,3	2,821	134,5	19,3	12	1,5872	42,25	45,85	45,3
Quarz	60,06	2,65	22,75	19,4	2	1,547	6,85	7,45	7,2
Adular	278,3	2,567	108,0	22,9	8	1,5237	28,45	30,85	33,0
Nephelin	142,06	2,619	54,2	23,0	4	1,537	14,45	15,65	16,9
Tridymit	60,06	2,30	26,4	—	2	1,477	6,85	7,45	7,45
Analcim	220,2	2,26	97,5	26,8	6	1,4874	24,6	26,7	28,0

<sup>1</sup> eisenfrei. Abk.:  $M$  = Molekulargewicht,  $d$  = spezifisches Gewicht,  $V$  = Molekularvolumen,  $V_0$  = Volumen eines  $O^{-2}$ -Ions in  $A^3$ ,  $z$  = Zahl der  $O^{-2}$  ( $+OH^{-} + F^{-}$ )-Ionen im Molekül. Molrefraktion von  $OH^{-}$  bzw.  $F^{-}$  gleich der von  $O^{-2}$  angenommen.

Man erkennt aus dieser Zusammenstellung, daß die Abweichungen von der Additivität mit Verringerung der Packungsdichte immer größer wird. Der Vergleich der letzten Spalten zeigt, daß sich dies durch eine scheinbare Zunahme der Molrefraktion von  $O^{-2}$  deuten läßt, die ungefähr  $V_0$  proportional ist. Quantitativ werden sich die Abweichungen erst durch die strenge Theorie erklären lassen.

Die Anisotropie wird nach der Theorie in Raumgittern dadurch verursacht, daß die COULOMBSche Kraft der als ruhend gedachten Nachbarionen sich zu einer in verschiedenen Richtungen unterschiedlichen Direktionskraft auf die erzwungenen Schwingungen des betrachteten Ions zusammensetzen. Andererseits ist auch die von den anderen verschobenen Resonanzelektronen herrührende LORENZ-LORENTZsche Kraft infolge der anisotropen Lagerung richtungsabhängig (vgl. den Artikel von HECKMANN, 226).

Darnach sollten die Wellen, deren Schwingungen parallel zu den kürzesten Bindungsrichtungen (Hauptvalenzrichtungen) oder der größten Zahl von Bindungen im Kristall liegen, die kleinere Geschwindigkeit gegenüber den anderen Schwingungsrichtungen haben; ihnen kommt der höhere Brechungsindex zu. Die typischen Ketten-gitter mit kürzesten Bindungsrichtungen in der mittleren Richtung der Kette ( $c$ ), z. B. die Pyroxene, weisen demgemäß die Richtung ( $c$ ) der kleinsten Lichtgeschwindigkeit parallel zur Kettenachse  $c$  (rhombische Pyroxene  $c = c$ ) oder in wenigstens der Nähe derselben (monokline Pyroxene  $c : c \sim 38^\circ$  bei den eisenarmen Gliedern<sup>1</sup>) und vorherrschend positive, relativ starke Doppelbrechung auf.

In noch höherem Maße gilt dies bei den Bandgittern. In den rhombischen Amphibolen ist  $c \parallel c$  (Bandachse), bei den monoklinen Amphibolen ist  $c : c \sim 15^\circ$ ; beim Fasererpsentin ist ebenfalls  $c \parallel c$  (Faserrichtung). Da der Achsenwinkel in der Nähe von  $90^\circ$  liegt, ist die relativ starke Doppelbrechung bald (+) bald (—) und kann auch mit der Wellenlänge wechseln.

In den Schichtengittern liegen die kürzesten Bindungsrichtungen in der Schichtebene. Die beiden parallel hierzu schwingenden Wellen haben kleinere Geschwindigkeiten als die senkrecht zur Schichtebene schwingende Welle. Bei den tetragonalen Schichtengittern mit zwei aufeinander senkrechten mittleren Hauptvalenzketten erhalten die in der Schichtebene liegenden Schwingungen gleiche (kleinste) Geschwindigkeit, die Richtung größter Geschwindigkeit ( $a$ ) liegt  $\parallel c$  (negative einachsige doppelbrechende Schichtengitter z. B. in der Melilithreihe). Ähnlich ist bei den hexagonalen bzw. pseudohexagonalen Schichtengittern — namentlich bei den Glimmern — die spitze negative Mittellinie ( $a$ ) nahezu senkrecht zur Schichtebene.

Ferner haben, besonders bei den Biotiten und Phlogopiten die beiden  $\parallel (001)$  schwingenden Komponenten nahe gleiche Geschwindigkeit<sup>2</sup>  $n_\beta \sim n_\gamma$ , wodurch diese optisch einachsige negativ erscheinen.

<sup>1</sup> Besonders bei den eisen- und titanreichen Gliedern treten Anomalien auf, die nicht strukturbedingt sind, sondern durch die hohe Ionenrefraktion von  $Fe^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Ti^{+4}$  u. a. hervorgerufen werden. Vgl. die starke Brechung und Doppelbrechung von  $TiO_2$  gegenüber  $SnO_2$  und von  $Fe_2O_3$  gegenüber  $Al_2O_3$  bei gleichem Strukturtyp (W. A. WOOSTER, 227).

<sup>2</sup> Wahrscheinlich weil die Bindungsrichtungen des pseudohexagonalen Netzes nicht viel von den um  $30^\circ$  abstehenden Zwischenrichtungen verschieden sind.



Unter anderem zeigt auch der Blätterserpentin (Antigorit) die negative spitze Mittellinie senkrecht zur Schichtebene. (Vgl. WOOSTER 227.)

Die (pseudo)-hexagonalen und (pseudo)-tetragonalen Inselgitter weisen anscheinend keine ausgesprochenen Beziehungen auf, da die  $SiO_4$ -Gruppen räumlich mehr gleichmäßig verteilt sind. In den Orthosilikaten, in denen alle  $O$ -Ionen an  $Si$  in fast regulär tetraedrischer Koordination gebunden sind, führt die hohe Symmetrie der  $SiO_4$ -Gruppe bei den eisenarmen Gliedern zu einer relativ niedrigen oder sehr schwachen Doppelbrechung. Bei den Einlagerungsstrukturen mit nicht an  $Si$  gebundenen  $O$ -,  $OH$ - und  $F$ -Ionen tritt wegen der unsymmetrischen Bindung dieser Ionen eine kräftigere Doppelbrechung ein (z. B. in der Humitreihe, bei Staurolith u. a.). Wegen der relativ dichten Packung und der hohen mittleren Brechung machen sich bei diesen Strukturen auch kleine Anisotropieeffekte bereits stark geltend.

Die dreidimensionalen, nicht kubischen Netzgitter aus nahezu regulären  $SiO_4$ - bzw.  $AlO_4$ - (bzw.  $BeO_4$ -) Tetraedern, denen alle  $O^{2-}$  Ionen angehören, zeichnen sich ebenfalls durch niedrige Doppelbrechung aus (vgl. WOOSTER l. c.). Beim Eintreten von  $Ca^{+2}$ ,  $Ba^{+2}$  usw. an Stelle der einwertigen Ionen  $Na^+$ ,  $K^+$  usw. in die Hohlräume tritt mit Verkleinerung der Gitterdimensionen eine stärkere Deformation der  $O$ -Ionen ein, da die Brechung und Doppelbrechung ansteigt (z. B. kalkreiche Plagioklase und Skapolithe). Wenn anisotrope Gruppen, z. B.  $CO_3^{2-}$  in die Hohlräume des Tetraedergerüsts an Stelle mehr isotroper Anionen ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ) orientiert eingelagert werden wie z. B. im Carbonatmejonit und Cancrinit, nimmt die Doppelbrechung sprungweise stark zu.

Entsprechend der dreidimensionalen Verzweigung der Hauptvalenzbindungen der Tetraedergruppen bestehen jedoch keine so eindeutigen Beziehungen der Indikatrix zu den Hauptstrukturrichtungen wie bei den Ketten- und Schichtengittern.

Immerhin ist bemerkenswert, daß auch in den (pseudo)-hexagonalen und (pseudo)-tetragonalen dreidimensionalen Gerüstgittern die kleinsten Lichtgeschwindigkeiten in oder in der Nähe einer ausgezeichneten Netzebene mit unter  $60^\circ$  oder  $90^\circ$  verlaufenden Hauptbindungsrichtungen liegen. Die erste (—) Mittellinie tritt parallel oder angenähert parallel — oft mit großer Streuung — zur Achse des hexagonalen bzw. pseudohexagonalen oder tetragonalen bzw. pseudotetragonalen Prismas aus, bei Tridymit, Nephelin, Cancrinit, Beryll, Orthoklas und Sanidin, Albit, Skapolith. Dagegen liegt im Natrolith mit stärker hervortretender Kettenstruktur die Richtung der Ketten parallel zur kleinsten Geschwindigkeit, ähnlich wie bei den typischen Kettengittern.

*Pleochroismus.* Eine Beziehung der Lichtabsorption zu den Hauptstrukturrichtungen scheint ebenfalls vorhanden zu sein. Z. B. werden

in den Biotiten die parallel zur Schichtebene schwingenden Strahlen stärker absorbiert als die senkrecht dazu. Bei den Hornblenden werden ebenfalls die Strahlen parallel zur Bandrichtung bzw. Bandebene stärker absorbiert als die senkrecht dazu ( $c > b > a$ ).

Ebenso zeichnen sich die rhombischen Pyroxene (besonders die eisenreichen Glieder) durch relativ starke Absorption des parallel zur Kette schwingenden Strahles ( $c \parallel c$ ) aus, die Schwingungen senkrecht zur Kette zeigen keine erheblichen Unterschiede. Unter den monoklinen Pyroxenen zeigen nur die basaltischen Augite einen deutlichen Pleochroismus, die beiden zur  $c$ -Achse (Kette) ungefähr unter gleichem Winkel geneigten Schwingungen werden gleichartig absorbiert, aber schwächer als die Schwingungen  $\parallel b$ . Das vorliegende Material ist aber noch zu gering, um weitere Schlüsse zu ziehen.

## XI. Schlußbemerkung zum II. Teil.

Nach der Besprechung der Silikatstrukturen mit dreidimensional verknüpften Tetraedergruppen hat die im I. Teil begonnene Systematik nach strukturellen Gesichtspunkten ihren Abschluß gefunden. Es sei nochmals betont, daß diese Systematik keinen Anspruch auf Vollständigkeit machen kann, da eine große Zahl wichtiger natürlicher (gesteinsbildender) Silikate noch nicht strukturell erforscht sind; immerhin ist ein gewisser Rahmen geschaffen, der elastisch genug sein dürfte, auch noch unbekannte Strukturen aufzunehmen. Wenn im II. Teil die gegenseitigen Zusammenhänge der verschiedenen Strukturen untereinander und mit den im I. Teil behandelten Strukturtypen nicht in allen Einzelheiten erörtert wurden, so liegt dies, abgesehen von der größeren Kompliziertheit und Mannigfaltigkeit des Umwandlungsmechanismus bei den Strukturen mit Tetraedergerüsten, dessen Erörterung den Rahmen des vorliegenden Artikels weit überschreiten würde, vor allem auch darin begründet, daß wichtige Zwischenglieder der Umwandlungsreihen chemisch, wie auch feinbaulich noch nicht genügend bekannt sind.

Eine sehr wichtige Frage ist ferner die der Bildung und des chemischen Verhaltens eines gegebenen Silikatgitters unter den natürlichen Bedingungen von Temperatur und Druck und anderen physikalisch-chemischen Faktoren. Die Paragenese, das Vorkommen der Silikate in der Natur und die gegenseitigen Umwandlungen unter natürlichen Bedingungen bieten viele Probleme, welche in Ergänzung der physikalisch-chemischen Betrachtungsweise erst auf Grund ihrer Gitterstruktur der Lösung näher geführt werden können. Prinzipiell erscheint es bereits heute möglich, auf Grund der elektrostatischen Gittertheorie die Gitterenergie zu berechnen und mit Hilfe von Kreisprozessen nach HABER und BORN (vgl. 219) und atomphysikalischer

Daten die Bildungs- und Umwandlungswärmen abzuleiten (vgl. E. SCHIEBOLD 43). Abgesehen von den großen mathematischen Schwierigkeiten bei vielparametrischen Strukturen sind jedoch heute die grundlegenden Daten (z. B. spezifische Wärmen) und ihre Abhängigkeit von Temperatur und Druck bei tiefen und hohen Temperaturen noch zu wenig systematisch erforscht, so daß ein quantitativer Vergleich bei der ungeheuren Fülle von Reaktionsmöglichkeiten nicht ausführbar ist (vgl. 228, 229).

Für die weitere Erforschung der genetischen Zusammenhänge der Mineralbildung und für viele petrographische Probleme wird es von größter Bedeutung sein, die molekulare Konstitution der Magmen und Gläser zu kennen, wobei die röntgenographischen Methoden sich immer mehr als wertvolles und unentbehrliches Hilfsmittel der Forschung erweisen (vgl. 177, 230).

Zum Schluß gestattet sich der Verfasser auch diesmal wieder der Redaktion der „Ergebnisse“ und dem Verlag Julius Springer für das große Entgegenkommen bei der Anfertigung der Abbildungen seinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Leipzig, August 1933.

#### Literaturverzeichnis (Fortsetzung von Band XI, S. 434).

141. HEESCH, E. u. F. LAVES: Z. Krist. **85**, 443 (1933).  
 142. GOTTFRIED, C.: Z. Krist. **65**, 100 (1927).  
 143. JAEGER, F. M. u. F. A. VAN MELLE: Proc. Acad. Amsterdam **30**, 479, 885 (1927).  
 JAEGER, F. M.: The Constitution and Structure of Ultramarines. New York: Mc. Graw Hill 1930.  
 144. GOSSNER, B.: Zbl. Min. (A) **1927**, Nr 5, 150.  
 145. BAUMHAUER, H.: Die Resultate der Ätzmethode. Leipzig 1894.  
 146. ELINGS, S. B. u. P. TERPSTRA: Z. Krist. **67**, 282 (1928).  
 147. BANNISTER, F. A. u. M. H. HEY: Min. Mag. **22**, 569 (1931).  
 147b. SCHIEBOLD, E. u. POWELL: Bisher nicht veröffentlichte Arbeit.  
 148. HOLMES, A.: Z. Krist. Proc. roy. Soc. Lond. **85**, (A) 248 (1911).  
 149. GOSSNER, B. u. F. MUSSGNUG: Z. Krist. **73**, 187 (1930).  
 150. TRÖMEL, G.: Veröff. Kais.-Wilh.-Inst. Silikatforschg. **3**, 103 (1930). Vgl. W. EITEL u. G. TRÖMEL: Zbl. Min. (A) **1929**, Nr 12, 415.  
 151. KUNITZ, W.: Z. Krist. **73**, 68 (1930).  
 152. BOWEN, N. L.: Z. Krist. Amer. J. Sci. **43**, 115 (1917).  
 153. GINSBERG, A.: Ref. Z. Krist. **53**, 618 (1914); **54**, 609 (1915).  
 154. GOSSNER, B. u. F. MUSSGNUG: Z. Krist. **73**, 52 (1930).  
 155. SCHIEBOLD, E.: Naturwiss. **18**, 705 (1930).  
 155b. — Atlas der 230 Raumgruppenprojektionen. Abh. Sächs. Akad. Wiss. Kl. **40**. Nr 5. Leipzig: S. Hirzel 1929.  
 156. ZAMBONINI, F. u. A. FERRARI: Rend. Lincei (6) **1930**, 782.  
 157. PAULING, L.: Proc. Nat. Acad. Sci. **16**, Nr 7, 453 (1930).  
 158. THUGUTT, St. J.: N. Jb. Min. **1911 I**, 25—47.  
 159. BORGSTRÖM, L. H.: Z. Krist. **74**, 119 (1930).

(Fortsetzung S. 294.)

Tabelle 4. Silikate mit dreidimensional verknüpften

Mineral	Chemische Formel	Kristall-system	Raum-gruppe	$a_0$	$b_0$ in Å-Einheiten	
1a) Hexagonale bzw. pseudohexagonale						
1. Tridymit- gruppe * $\alpha$ -Tridymit	[SiO <sub>2</sub> ]	hex.	$D_{6h}^4$ ?	5,03 10,06**	— 17,45	
$\beta$ -Tridymit		rhomb. ? ps. hex.	$D_{3h}^4$			9,9
2. Nephelin- gruppe  *Nephelin	[Si <sub>4-n</sub> Al <sub>n</sub> O <sub>8</sub> ] · (Na, K, 1/2 Ca) <sub>n</sub> n = 1,66—2	hex. ,, ,, ,, ,, ,,	$C_6^6$	9,87 9,95 10,09 10,05 9,95 9,95	— — — — — —	
3. Kaliophilit- gruppe $\beta$ -Kaliophilit	[Si <sub>4-n</sub> Al <sub>n</sub> O <sub>8</sub> ] · (K, Na) <sub>n</sub> n ~ 2	,,		$C_6^6$ ?	10,1	—
„Nepheline“ mit seltenen Erden (synthetisch)	(Na <sub>2</sub> , Ca)[Y <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ] (Na <sub>2</sub> , K <sub>2</sub> , Ca)[La <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ] (Na <sub>2</sub> , K <sub>2</sub> , Ca)[Nd <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ]	,, ,, ,,			27,01 27,01 10,41 10,79 11,01 10,89	— — — — — —

## 1b) Hexagonale bzw. pseudohexagonale

1. Cancrinit- und Davyn- gruppe Misch- kristalle von Cancrinit	[Al <sub>3n</sub> Si <sub>12-3n</sub> O <sub>24</sub> ] · (Na, K) <sub>p</sub> Ca <sub>q</sub> (SO <sub>4</sub> , CO <sub>3</sub> ) <sub>x</sub> Cl <sub>y</sub> mit n = 1—2 und p + 2q = 2x + y + 3n <sup>25</sup>	hex.	$D_{6h}^4, C_6^6$ ?	12,60	—
Davyn	[Al <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub> ] · Na <sub>6</sub> Ca <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> [Al <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub> ] · Na <sub>6</sub> Na <sub>2</sub> (Cl <sub>2</sub> , SO <sub>4</sub> )			12,75	—
		,,	$D_{6h}^4, C_6^6$ ?	12,80	—

## 1c) Hexagonale Schraubentetraederverbände

1. Quarzgruppe * $\alpha$ -Quarz * $\beta$ -Quarz	[SiO <sub>2</sub> ]	hex. trig.	$D_6^4$ $D_3^4$	5,01 4,89 4,903	— — —
---	---------------------	---------------	--------------------	-----------------------	-------------

Abkürzungen. Spaltbarkeit: a. = ausgezeichnet, s.v. = sehr vollkommen, v. = voll-  
u. d. = undeutlich. Kristallsystem: trikl. = triklin, mon. = monoklin, rhomb. = rhombisch,

<sup>1, 2, 3</sup> R. E. GIBBS (49). <sup>4</sup> JAEGER u. v. MELLE (143). [Mte. Somma (Vesuv)].  
<sup>7, 8</sup> GOSSNER u. MUSSGNUG (149). <sup>9</sup> EITEL u. TRÖMEL (150) (synth. Neph.). <sup>10</sup> SCHIEBOLD  
(32,2% K<sub>2</sub>O; 38% SiO<sub>2</sub>). <sup>12</sup> GOSSNER u. MUSSGNUG (149) (Kaliophilit von Vesuv).  
MUSSGNUG (154) [Miask (Ural)]. <sup>18</sup> ZAMBONINI u. FERRARI (156) [Mte. Somma (Vesuv)].  
<sup>21</sup> BRAGG u. GIBBS (47), WYCKOFF (48). <sup>22</sup> GIBBS (165). <sup>23</sup> BERGQUIST (166). <sup>24</sup> Mit

\* Die mit \* versehenen Strukturen wurden röntgenographisch z. T. oder vollständig be-

Tetraedergruppen (räumliche Tetraedergerüste bzw. -Fachwerke).

$c_0$	$z$	Spezifisches Gewicht ( $zr^0$ )	Härte n. MOHS	$V_0$ †	$n_\beta$	$n_\gamma - n_\alpha$	Opt. Char.	Spaltbarkeit
-------	-----	---------------------------------	---------------	---------	-----------	-----------------------	------------	--------------

Tetraedergerüste (mit geschlossenen Sechseringen)

8,22 <sup>1</sup>	4	2,30		22,5	—	schwach				
8,22 <sup>2</sup>	32									
16,3 <sup>3</sup>	64	2,32	7	21,5	1,475	0,004	(+)	{10 $\bar{1}0$ } u.d.		
		2,631—2,637								
8,38 <sup>4</sup>	4	—	5,5—6	22,7	1,539	0,005	(—)	{10 $\bar{1}0$ } d. {0001} u.v.		
8,36 <sup>5</sup>	4	—			1,5385	0,0036	(—)			
8,49 <sup>6</sup>	4	2,620								
8,43 <sup>7</sup>	4	2,55—2,65								
8,42 <sup>8</sup>	4	—								
8,42 <sup>9</sup>	4	2,619				1,537	0,004		(—)	
8,51 <sup>10</sup>	4	2,65		$\pm 0,002$						
8,59 <sup>11</sup>	27	2,598	6	25,1	1,531	0,004	(—)	{0001} v.		
8,59 <sup>12</sup>		2,602							(—)	
8,70 <sup>13</sup>	4	2,58				25,5	1,532		0,005	(—)
8,80 <sup>14</sup>	4	—				27,7	1,832		0,028	(—)
8,96 <sup>15</sup>	4	3,92		29,5	1,867	0,027	(—)			
					1,880	0,006	(—)			
8,85 <sup>16</sup>	4	—		28,4	1,889	0,028	(—)			
					1,903	0,005	(—)			

Einlagerungstetraederverbände (mit geschlossenen Sechseringen)

5,18 <sup>17</sup>	1	2,45	> 5	29,5 <sup>24</sup>	1,5244	0,0289	(—)	{10 $\bar{1}$ } z.v.
5,10 <sup>18</sup>		—		30,0				{11 $\bar{2}0$ } g.
5,35 <sup>19</sup>		1	2,4	6	31,7	1,515	0,004	(+)

(mit offenen Sechseringen)

5,47 <sup>21</sup>	3	< 2,65	7	21,3	1,5328	0,0076	(+)	fehlt
5,38 <sup>22</sup>	3	2,65		18,7	1,544	0,009	(+)	fehlt
— <sup>23</sup>								

kommen, z.v. = ziemlich vollkommen, g. = gut, u.v. = unvollkommen, d. = deutlich, hex. = hexagonal, tetr. = tetragonal, trig. = trigonal, kub. = kubisch, ps. = pseudo.

<sup>5</sup> BANNISTER u. HEY (I47) (Mte. Somma Nr. 2, 44,75%  $SiO_2$ ). <sup>6</sup> GOTTFRIED (I42) u. POWELL (I55) [Nephel. Parco Chigi (Monti Albani)]. <sup>11</sup> BANNISTER u. HEY (I47) <sup>13</sup> EITEL u. TRÖMEL (I50) (synthet.). <sup>14—16</sup> EITEL u. TRÖMEL (I50) (synthet.). <sup>17</sup> GOSSNER u. <sup>19</sup> GOSSNER u. MUSSGNUG (I54). <sup>20</sup> SCHIEBOLD u. POWELL (bisher unveröffentlicht). Berücksichtigung von  $Cl_2$  27,3 bzw. 27,7 bzw. 29,4. <sup>25</sup>  $p + q \leq 9$ ;  $x + y \leq 3$ . stimmt. \*\* Orthohexagonale Aufstellung. †  $V_0$  Elementarvolumen pro Sauerstoffion in  $\text{Å}^3$ .

Tabelle 4. (Fort-

Mineral	Chemische Formel	Kristall-system	Raumgruppe	$a_0$	$b_0$ in Å-Einheiten
2a) Kubische bzw. pseudokubische					
1. Cristobalit- gruppe	[SiO <sub>2</sub> ]	kub.	$O_h^7(T^4)$	7,12	—
* $\alpha$ -Cristobalit $\beta$ -Cristobalit		ps. kub.	—	—	—
2. Carnegieit- gruppe	[Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ]Na <sub>2</sub>	kub.	$T^4$	7,37	—
* $\alpha$ -Carnegieit $\beta$ -Carnegieit		trikl.	—	—	—
2b) Kubische bzw. pseudokubische					
1. Sodalith- gruppe	[Al <sub>3n</sub> Si <sub>12-3n</sub> O <sub>24</sub> ] · Na <sub>p</sub> Ca <sub>q</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>x</sub> Cl <sub>y</sub> , mit $n = 1-2$ , $p + 2q = 2x$ + $y + 3n$ <sup>25</sup>	kub.	$T_d^1, T_d^4$	8,89; 8,85	—
*Sodalith	Komponenten [Al <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub> ](Na <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> )			8,87	—
Hauyn		[Al <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub> ](Ca <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> )	8,81;	—	
*Nosean		[Al <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub> ](Na <sub>8</sub> SO <sub>4</sub> )	8,85 ± 0,04	—	
Ultramarin		[Al <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub> ]Na <sub>8</sub> S <sub>2</sub>	9,08; 9,15	—	
		Ultramarin mit 46% Ag Penta-n-Buthyl-Silberultra- marin	$T_d^1?$	9,11	—
2. Helvin- gruppe	[Be <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub> ] · (Mn, Fe, Zn) <sub>8</sub> S <sub>2</sub>	„	$T_d^4(T_d^1)$	9,13	—
Helvin				9,04	—
„				9,06	—
„				8,93	—
Danalith	[Be <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub> ] · (Zn, Mn, Fe) <sub>8</sub> S <sub>2</sub>	„	$T_d^4(T_d^1)?$	9,4	—
3a) Tetragonale bzw. pseudotetragonale					
1. Feldspat- gruppe	[Al <sub>2n</sub> Si <sub>8-2n</sub> O <sub>16</sub> ] · (Na, K) <sub>2(2-n)</sub> · (Ca, Ba) <sub>2(n-1)</sub> mit $n = 1-2$	trikl. (ps. mo- nokl.)	$C_i^1(C_{2h}^3)$	13,24	13,07
*Adular	[Al <sub>2</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>16</sub> ](K, Na) <sub>2</sub>	„		$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 99^\circ 42'$
*Sanidin		„	12,92	12,92	
Mikroklin		„	90°	99° 20'	
		„	$C_i^1$	13,16	13,00
Hyalophan	[Al <sub>2</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>16</sub> ](K <sub>2</sub> , Ba)	„	90° 03'	99° 27'	
			$C_i^1(C_{2h}^3)$	13,06	12,92
			90°	100° 23,5'	

<sup>1</sup> WYCKOFF (48). <sup>2</sup> Optische Daten nach SOSMAN. <sup>3</sup> BARTH u. POSNJAK (50),  $\alpha$ -Carnegieit. (50a), Sodalith von BANCROFT. <sup>7</sup> JAEGER, WESTENBRINCK u. v. MELLE (143), Sodalith von Mte. (50a), Hauyn von LAACH. <sup>12</sup> BARTH (204), Nosean von Eifel. <sup>13</sup> BARTH (204), Nosean, synthetisch. <sup>16</sup> JAEGER u. VAN MELLE (143) (K-, Rb-, Cs-Austausch). <sup>17</sup> BARTH (173), Helvin von Hörtekollen berg (Sa.) (90% Mn<sub>4</sub>Be<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>S). <sup>20</sup> Daten nach HINTZE (1). <sup>21</sup> Adular St. Gotthard (82,86% Or.) von Binnental (Schweiz) (37,2% Or.; 15,5% Ab); 43,6% Ce). [<sup>21-24</sup> E. SCHIEBOLD (43, 175).]

setzung.)

$c_0$	$z$	Spezifisches Gewicht ( $21^\circ$ )	Härte n. MOHS	$V_0$	$n_\beta$	$n_\gamma - n_\alpha$	Opt. Char.	Spaltbarkeit
-------	-----	-------------------------------------	---------------	-------	-----------	-----------------------	------------	--------------

Tetraederverbände

—	8	2,21		22,5		isotrop		1
—	—	2,33	6—7	—	1,487	0,002	(—)	2
—	4	—		24,4		isotrop		3
—	—	2,513			etwa 1,53	0,005	(—)	4

Einlagerungs-Tetraederverbände

—	I	2,136	5,5—6	29,0	1,483	isotrop	(—)	5
—								{110} z.v. <sup>6</sup>
—								7 8
—								9 10
—								11
—								{110} <sup>12</sup>
—								13
—								14
—								15
—								16
—	I	3,166	6—6,5	23,2	1,739	"	(—)	17
—								18
—								{111} u.d. <sup>19</sup>
—		3,427	5,5—6			"		20

Tetraederverbände

8,61 <sup>21</sup>	4	2,567	6—6,5	23,0	1,523	0,006	(—)	{001} v.
$\gamma = 90^\circ$								{010} z.v.
8,42 <sup>22</sup>	4	2,556		21,7	1,525	0,0053	(—)	{110} u.d.
90°								{001} v.
8,445 <sup>23</sup>	4	2,54—2,57	6—6,5	22,3	1,523	0,006	(—)	{010} z.v.
90° 04,5'								{110} d.
8,505 <sup>24</sup>	4	2,801	6—6,5	22,0	1,545	0,005	(—)	{110} u.d.
90°								{001} v.
								{010} v.

<sup>4</sup> Daten nach BOWEN (152). <sup>5</sup> BARTH (204), Sodalith von BANCROFT (Ontario?). <sup>6</sup> PAULING Somma (Vesuv). <sup>8</sup> MENZER (209). <sup>9,10</sup> BARTH (204), Hauyn von LAACH u. TAHITI. <sup>11</sup> PAULING <sup>14</sup> JAEGER, WESTENBRINCK u. VAN MELLE (143), Ultramarin (synthetisch). <sup>15</sup> Ebenda (46% Ag). (Norwegen) (14%  $Zn_4Be_3Si_3O_{12}S$ ). <sup>18</sup> GOTTFRIED (174). <sup>19</sup> PAULING (50a), Helvin von Schwarzen-  
<sup>22</sup> Sanidin von LAACH (60,42% Or; 36,11% Ab). <sup>23</sup> Mikroklin vom Hirschberg. <sup>24</sup> Hyalophan  
<sup>25</sup>  $p + q = 4$  oder 8;  $x + y = 1 - 2$ .

Tabelle 4.

Mineral	Chemische Formel	Kristall-system	Raumgruppe	$a_0$	$b_0$ in Å-Einheiten	
3a) Tetragonale bzw. pseudotetragonale						
Plagioklasse	*Albit	$Na_2[Al_2Si_8O_{16}]$	trikl.	13,10	13,00	
	Oligoklas	Mischkristalle von Albit und Anorthit	,,	$C_1^1$	91° 51'	97° 46'
					12,90	12,90
	Labrador				89° 55,5'	98° 07'
	*Anorthit	$Ca[Al_4Si_4O_{16}]$	,,		13,01	12,91
90° 05,5'					98° 35'	
2. Danburit- gruppe				12,89	12,895	
*Danburit	$Ca[B_2Si_2O_8]$	rhomb.	$V_h^{16}?$	8,75	8,01	
3b) Tetragonale bzw. pseudotetragonale						
1. Skapolith- gruppe	$[Al_6^n Si_{24-6n} O_{48}] \cdot Ca_{4p} Na_{4q} (SO_4, CO_3)_x Cl_y$	tetr.?		12,27	—	
Mischkristalle von *Marialith	mit $8p + 4q = 2n + 2x + y$ <sup>24</sup> $[Al, Si]_{24} O_{48} \cdot Na_8 (Cl_2, CO_3, SO_4)$	,,	$\left\{ \begin{array}{l} C_{4h}^5, C_{4h}^5, S_4^2 \\ (C_{4h}^3), C_{4h}^2, C_{4h}^4 \end{array} \right.$	12,21	—	
*Meionit	$[Al, Si]_{24} O_{48} \cdot Ca_8 (Cl, CO_3, SO_4)_2$	,,	$C_4^3?$	12,09 ± 0,006	—	
				12,19 ± 0,010	—	
3c) Tetragonale bzw. pseudotetragonale						
1. Natrolith- gruppe						
*Natrolith	$[Al_2Si_3O_{10}] \cdot (Na \cdot H_2O)_2$	rhomb. (pseudotetr.)	$\left\{ \begin{array}{l} C_{2v}^{19} \\ (C_{2v}^{18}, V_h^7), V_h^{28} \\ C_{2v}^{19} \end{array} \right.$	18,19 18,384 ± 0,004 18,3 ± 0,1	18,62 18,715 ± 0,027 18,6 ± 0,1	
	substit. Natrolithe mit $K^+, Ag^+, Tl^+; NH_4^+, Li^+$			18,0 18,6	18,6 18,9	
*Skolecit	$[Al_2Si_3O_{10}] \cdot (Ca \cdot 3 H_2O)$	mon. (pseudotetr.)		17,9	18,4	
Mesolith	$[Al_6Si_9O_{30}] (NaCa \cdot 4 H_2O)_2$	trikl.		—	—	
Edingtonit	$[Al_2Si_3O_{10}] \cdot (Ba \cdot 3 H_2O)$	rhomb. bisphen.				
*Thomsonit	$[Al_5Si_5O_{20}] \cdot (NaCa_2 \cdot 6 H_2O)$	rhomb. (pseudotetr.)	$\left\{ \begin{array}{l} C_{2v}^{10}, V_h^6 \\ C_{2v}^{10}, V_h^{10} ? \end{array} \right.$	13,1 13,0	13,1 13,0	
2. Analcim- gruppe				13,0	13,0	
*Analcim	$[Al_4Si_4O_{24}] (Na \cdot H_2O)_4$	tetr.? ps.-kub.	$\left\{ \begin{array}{l} O_h^{10}, O_h^9 \\ O_h^{10}, D_{4h}^{20} \\ O_h^{10} \end{array} \right.$	13,7 <sup>20</sup> 13,684 ± 0,02 <sup>21, 22</sup>	— — —	
				13,68 ± 0,04 <sup>23</sup>	—	

<sup>1</sup> Albit St. Gotthard (99% *Ab*; 1% *An*). <sup>2</sup> Oligoklas von Bakersville (73,81% *Ab*; 22,81% *An*). (43, 175). <sup>5</sup> DUNBAR u. MACHATSCHKI (49a). <sup>6</sup> PAULING, Skapolith von Bedford County, Canada (157). Skapolith von Mte. Somma, Vesuv (2,29%  $Na_2O + K_2O$ ; 20,44%  $CaO$ ). <sup>9</sup> SCHIEBOLD u. SEUMEL (185). Natrolith von Puy de Marman (Auvergne). <sup>12</sup> BANNISTER u. HEY (191), WYART (188), <sup>13</sup> TAYLOR. HEY durch chemische Behandlung von Natrolith. <sup>15</sup> TAYLOR, MEEK u. JACKSON (192, S. 384). Dumbarton). <sup>18</sup> WYART (188). <sup>19</sup> BANNISTER u. HEY (191). <sup>20</sup> GRUNER (207). <sup>21</sup> HARTWIG (53a), Analcim



(Schluß.)

$c_0$	$z$	Spezifisches Gewicht ( $zr^0$ )	Härte n. MOHS	$V_0$	$n_\beta$	$n_\gamma - n_\alpha$	Opt. Char.	Spaltbarkeit
Tetraederverbände								
8,235 <sup>1</sup> 93 <sup>0</sup> 19'	4	2,626	6—6,5	21,6	1,534	0,009	+	} {001} v. {010} z. v. {110} d.
8,155 <sup>2</sup> 93 <sup>0</sup> 27'	4	2,647	6—7	21,0	1,5431	0,008	(—)	
8,235 <sup>3</sup> 93 <sup>0</sup> 49'	4	2,697	5—6	21,4	1,557	0,008	+	
8,185 <sup>4</sup> 94 <sup>0</sup> 18'	4	2,761	6—6,5	21,0	1,5837	0,010	(—)	
7,72 <sup>5</sup>	4	2,95—3,02	7	16,9	1,6340	0,0037	(—)	
Einlagerungs-Tetraederverbände								
7,66 <sup>6</sup> 7,65 <sup>7</sup> 7,619±0,006 <sup>8</sup> 7,580±0,004 <sup>9</sup>	1	2,650 2,690 2,662	5—6	23,7 23,2 23,3	1,5750 1,6066 1,5894	0,022 0,0355 0,029	(—) (—) (—)	{100} z.v. {110} u.v.
Gleitspiegel- bzw. Schrauben-Tetraederverbände								
6,58 <sup>10</sup> 6,632±0,008 <sup>11</sup> 6,57±0,02 <sup>12 13</sup> 6,5 <sup>14</sup> 6,6 <sup>14</sup> 6,6 <sup>14</sup> 15	8	2,2403	5—5,5	23,6 22,1 22,6 24,4 22,6	— 1,4808 1,482 — —	— — 0,013 — —	(+)	{110} v. {010} u.v.
etwa 6,6 <sup>16</sup>	—	etwa 2,2 2,7	5 > 4	—	1,505 1,5529	0,007 0,0065	(+) (+)	{110} v.-g. {110}
6,6 <sup>17</sup>	2	2,3—4	5—5,5	21,7	1,503	0,028	(+)	{010} } s. d. {100} }
13,2 <sup>18</sup> 13,2 <sup>19</sup> — — —	4 4 4	2,267±0,001	5—5,5	21,5 22,8	— 1,4874	— isotrop.	— —	{100} u.d.

<sup>3</sup> Labrador von Labradorküste. <sup>4</sup> Anorthit von Vesuv (94,17%  $An$ ; 2,37%  $Ab$ ). <sup>1-4</sup> SCHIEBOLD  
<sup>7</sup> GOSSNER u. BRÜCKL (167, 168), Skapolith von Grass Lake). <sup>8</sup> SCHIEBOLD u. SEUMEL (185),  
Skapolith von Arendal (7,61%  $Na_2O + K_2O$ ; 11,57%  $CaO$ ). <sup>10</sup> PAULING (157). <sup>11</sup> HALLA u. MEHL (189),  
MEEK u. JACKSON (192), Puy de Marman B. M. 1914, Nr. 276. <sup>14</sup> Dieselben (192), nach BANNISTER u.  
<sup>16</sup> Ebenda S. 386. <sup>17</sup> TAYLOR, MEEK u. JACKSON, ebenda S. 387 (Thomsonit von old Kilpatrick,  
von Zyklopeninseln. <sup>22</sup> KÄSTNER (53a). <sup>23</sup> TAYLOR (53a). <sup>24</sup>  $n = 1 - 2$ ;  $p + q = 1 - 2$ ;  $x + y = 1 - 2$ .

**Literaturverzeichnis** (Fortsetzung von S. 287).

170. GOSSNER, B. u. F. MUSSGNUG: Zbl. Min. (A) **204** (1928); N. Jb. Min. (A) **58**, 213 (1928).
171. RINNE, F.: Ber. Sächs. Akad. Wiss., Math.-phys. Kl. **71**, 225 (1918).
172. BRAGG, W. L.: Z. Krist. **74**, 237 (1930) (17c).
173. RANKINE, G. A. u. H. E. MERWIN: Amer. J. Sci. (4) **45**, 301 (1918).
174. GOSSNER, B.: Zbl. Min. (A) **329** (1927).
175. GIBBS, R. E.: Proc. roy. Soc. Lond. (A) **110**, 443 (1926).
176. BERGQUIST, O.: Z. Physik. **66**, 494 (1930).
177. GOSSNER, B.: Zbl. Min. (A) **10**, 338 (1927); GOSSNER, G. u. K. BRÜCKL: N. Jb. Min. (A) **58**, 349 (1928).
178. — u. K. BRÜCKL: N. Jb. Min. (A) **58**, 349 (1928).
179. TSCHERMAK, G.: Ber. Wien. Akad. Wiss. (I) **88**, 1883 (1931).
180. BORGSTRÖM, L. H.: Z. Krist. **74**, 113 (1930); **76**, 481 (1931).
181. BRAUNS, R.: N. Jb. Min. **39**, 79 (1914).
182. MENZER: Z. Krist. **69**, 390 (1929).
183. BARTH, T. W. F.: Norske Geol. Tidsskr. **9**, 40 (1926); vgl. (198), Amer. Min. **17** (1932); Vidensk. Akad. Skr. Oslo **1927**, Nr 8.
184. GOTTFRIED, C.: Z. Krist. **65**, 425 (1927).
185. SCHIEBOLD, E.: Preisschr. Fürstl. Jablonowskischen Ges. Leipzig. Akad. Verlagsges. 1933 (Im Druck).
186. Vgl. E. SCHIEBOLD: Kristallstruktur der Silikate I [Erg.-Bd. **11**, 418/419 (1932)].
187. CLARK, G. L. u. C. R. AMBERG: J. Soc. Glass Technol. **13**, 290 (1929).
188. TAYLOR, W. H.: Z. Krist. **85**, 425 (1933).
189. VERNADSKY, W.: Z. Krist. **84**, 337 (1933).
190. MALLARD, F.: Ann. Min. **10**, 60 (1876); MICHEL-LÉVY: A. Bull. Soc. Min. Franc. **2**, 135 (1879).
191. MACHATSCHKI, F.: Kristallchemie der Silikate. Geol. För. i. Stockholm Förh. **54**, 447, Nr 4 (1932).
192. Vgl. die Zusammenfassung bei DOELTER (4), S. 1000.
193. Vgl. ZACHARIASEN: Z. Krist. **76**, 289 (1931).
194. MEHMEL, M.: Diss. Leipzig 1933.
195. SCHIEBOLD, E. u. G. SEUMEL: Z. Krist. **81**, 110 (1932).
196. SLONIM, CH.: Z. Elektrochem. **36**, 439 (1930).
197. BRÖGGER: Z. Krist. **16**, 600 (1890).
198. WYART, J. A.: C. R. Acad. Sci., Paris **193**, 666 (1931).
199. HALLA, F. u. E. MEHL: Z. Krist. **75**, 421 (1930).
200. PARSONS, A. L.: Univ. of Toronto Stud. Geolog. Ser. No 29.
201. BANNISTER, F. A. u. M. H. HEY: Min. Mag. **23**, 51, 243 (1932).
202. DITTLER, E.: Zbl. Min. (A) **37** (1929).
203. TAYLOR, W. H., C. A. MEEK u. W. W. JACKSON: Z. Krist. **84**, 373 (1933).
204. Über das Verhalten des Zeolithwassers und den Basenaustausch in Zeolithen vgl. die zusammenfassende Darstellung in W. EITEL: Physikalische Chemie der Silikate (9); ferner (192).
205. RINNE, F.: N. Jb. Min. **1894 II**, 51; ebenda **48**, 240 (1923).
206. Vgl. G. TSCHERMAK: Der chemische Bestand und das Verhalten der Zeolithe. I. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturwiss. Kl. **126**, 54 (1917, II); ebenda **127**, 177 (1918).
207. GÖRGEY, R.: TSCHERMAKS Min. u. petrogr. Mitt. **27**, 255 (1908); **28**, 79 (1909); BOWMAN, H. L.: Min. Mag. **15**, 216 (1908).
208. WAHL, W.: Über die Konstitution der Silikate. Z. Krist. **66**, 32—72 (1928).
209. Vgl. den zusammenfassenden Bericht von P. NIGGLI u. K. FAESY: Z. Krist. **56**, 626, 57, 98, 207, 310, 409, 589, 647 (1922).

199. LEMBERG: Z. dtsh. geol. Ges. **28**, 551 (1876); **39**, 579.  
 200. MARTIN, A. J. P.: Min. Mag. **22**, 519 (1930).  
 201. BRAUNS, R.: N. Jb. Min. **46**, 1—116 (1921).  
 202. GOSSNER, B.: Zbl. Min. **1921**, 513.  
 203. BRÖGGER, W. C. u. H. BACKSTRÖM: Z. Krist. **18**, 231 (1891).  
 204. BARTH, T. F. W.: Z. Krist. **83**, 405 (1932).  
 205. Vgl. L. PAULING: Phys. Rev. **36**, 473 (1930).  
 206. BOWEN, N. L. u. J. W. GREIG: Amer. J. Sci. **19**, 204 (1925).  
 207. GRUNER, J. W.: Amer. Min. **13**, 112 (1928); ebenda S. 174; Z. Krist.  
 208. SCHIEBOLD, E.: Naturwiss. **18**, 706 (1930); vgl. (179), S. 132.  
 208b. — Trans. Faraday Soc. **25**, 316 (1929).  
 209. MENZER, G.: Z. Krist. **68**, 390 (1929).  
 210. RINNE, F.: Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss., Berlin, Phys.-math. Kl. **46**, 1—45 (1890).  
 211. SCHIEBOLD, E.: Vortrag Physikal. Kolloquium Leipzig 1931.  
 212. SEIFERT, H.: Z. Krist. **81**, 396 (1932); **82**, 15 (1932).  
 213. NOWACKI, W.: Z. Krist. **82**, 355 (1932); **83**, 97 (1932).  
 214. Vgl. (17—21); Ref. von C. GOTTFRIED: Z. Krist. 1928—1931.  
 215. Vgl. GOSSNER u. SPIELBERGER: Z. Krist. **72**, 111 (1930).  
 216. TERTSCH, H.: Z. Krist. **81**, 275 (1932).  
 217. NIGGLI, P.: Baugesetze kristalliner Materie. Z. Krist. **63**, 295 (1926); ferner Lehrbuch der Mineralogie (Lit. 5), II.  
 218. EWALD, P. P.: Diss. München 1912; Ann. Physik **49**, 1, 197 (1916).  
 219. BORN, M.: Atomtheorie des festen Zustandes (Dynamik der Kristallgitter). Leipzig u. Berlin: B. G. Teubner 1915 u. 1923.  
 220. HERMANN, C.: Z. Physik **16**, 103 (1923).  
 221. MARK, H. u. J. STEINBACH: Z. Krist. **64**, 79 (1926).  
 222. HYLLERAAS, E.: Physik. Z. **26**, 811 (1925);  
 223. BRAGG, W. L.: Proc. roy. Soc. Lond. (A) **105**, 370; **106**, 346 (1924).  
 224. WASASTJERNA, J. A.: Soc. Fenn. Comm. I **7** (1913); **38** (1923).  
 225. FAJANS, K. u. G. Joos: Z. Physik **23**, 1—46 (1924); vgl. M. BORN: Ebenda 388 (1924).  
 226. HECKMANN, G.: Die Gittertheorie der festen Körper. Erg. exakt. Naturwiss. **4**, 100—153 (1925).  
 227. WOOSTER, W. A.: Z. Krist. **80**, 495 (1931).  
 228. Vgl. W. EITEL (9); P. NIGGLI (5). BOEKE, H. E. u. W. EITEL: Grundlagen der physikal.-chem. Petrographie. II. Aufl. Berlin 1923.  
 229. ERDMANNSDÖRFFER: Grundlagen der Petrographie. Stuttgart 1924. SCHEUMANN, K. H.: Ber. Sächs. Ges. Wiss., math.-physikal. Kl. **84**, 63 (1932).  
 230. JAKOB, J.: Z. anorg. allg. Chem. **106**, 229 (1920); Helv. chim. Acta **3**, 669 (1920).  
 231. NÁRAY-SZABÓ, ST.: Z. Krist. **75**, 387 (1930).  
 232. MEHMEL, M.: Z. Krist. **75**, 323 (1930).

### Berichtigungen zum I. Teil.

S. 364. Unterschrift zu Abb. 4 lies: „Höhen“ der Tetraederschwerpunkte, statt „Höhlen“.

S. 382. In Abb. 18 ist das mittlere *Be*-Atom versehentlich fortgelassen.

S. 385. Letzte Zeile unten ist das Wort „Fayalit“ zu streichen.

S. 397. Unterschrift zu Abb. 23 lies „Warren“ statt „Warsen“.

S. 411. Bezüglich der Struktur der Kaolinminerale wird auf die wichtigen neuen Arbeiten von J. W. GRUNER, Z. Krist. 1933 hingewiesen.

S. 418. Abb. 32, die  $K^+$ -Ionen sind die größten Kreise, die  $Ca^{++}$ -Ionen mittelgroße Kreise, die  $F^-$ - bzw.  $OH^-$ -Ionen kleine Kreise (in der Unterschrift nicht richtig bezeichnet).

S. 420. Zeile 4 von unten lies: „ $Al^{+3}$ “ an Stelle an „ $H^{+3}$ “.

S. 422/423. In Tabelle 1 fehlt zwischen Vesuvian und Thortveitit die Überschrift: Silikate mit begrenzter Zahl verbundener  $SiO_4$ -Tetraeder. Ferner ist in Spalte 2 Zeile 5 von oben neben „Diopas“ die chemische Formel:  $H_2CuSiO_4$  zu ergänzen.

S. 434. Unter Nr. 140 lies: „MACHATSCHKI“ statt MACHATSCHKE.

---

# Inhalt der Bände 1—12.

(1922—1933.)

## I. Namenverzeichnis.

	Band	Seite
<b>Auerbach, Friedrich</b> (Berlin), Die neuen Wandlungen der Theorie der elektrolytischen Dissoziation . . . . .	1	228—255
<b>Bartels, J.</b> (Berlin-Eberswalde), Die höchsten Atmosphärenschichten .	7	114—157
— Geophysikalischer Nachweis von Veränderungen der Sonnenstrahlung	9	38—78
<b>Becker, Fr.</b> (Berlin-Potsdam), Über interstellare Massen und die Absorption des Sternlichtes im Weltraum. . . . .	9	1—37
— (Bonn), Das lokale Sternsystem . . . . .	11	1—30
— und <b>W. Grotrian</b> (Berlin-Potsdam), Über die galaktischen Nebel und den Ursprung der Nebellinien . . . . .	7	8—91
<b>Benedicks, C.</b> (Stockholm), Jetziger Stand der grundlegenden Kenntnisse der Thermoelektrizität . . . . .	8	25—68
<b>Bjerrum, Niels</b> (Kopenhagen), Die elektrischen Kräfte zwischen den Ionen und ihre Wirkungen . . . . .	5	125—145
<b>Blaton, J.</b> (Lemberg), s. unter A. Rubinowicz		
<b>Bodenstein, Max</b> (Hannover), Chemische Kinetik . . . . .	1	197—209
— Photochemie . . . . .	1	210—227
<b>Boegehold, H.</b> (Jena), Über die Entwicklung der Theorie der optischen Instrumente seit <b>ABBE</b> . . . . .	8	69—146
<b>Bonhoeffer, K. F.</b> (Berlin), Über die Eigenschaften der freien Wasserstoffatome . . . . .	6	201—230
<b>Born, Max</b> (Göttingen), Chemische Bindung und Quantenmechanik .	10	287—444
<b>Bottlinger, K. F.</b> (Berlin-Neubabelsberg), Die Rotation der Milchstraße	11	31—63
<b>Braunbek, W.</b> (Stuttgart), Zustandsgleichung und Zustandsbegrenzung des festen Körpers. . . . .	6	124—154
<b>Brill, A.</b> (Berlin-Neubabelsberg), Die Strahlung der Sterne . . . . .	3	1—37
<b>Brodhun, E.</b> (Berlin), Die Entwicklung der Photometrie in diesem Jahrhundert . . . . .	6	231—278
<b>Brüche, E.</b> (Berlin), Freie Elektronen als Sonden des Baues der Molekeln	8	185—228
<b>ten Bruggencate, P.</b> (Greifswald), Die veränderlichen Sterne . . .	10	1—83
<b>v. Brunn, A.</b> (Danzig-Langfuhr), Der empirische Zeitbegriff . . . . .	4	70—85
<b>Cassel, H.</b> (Berlin), Zur Kenntnis des adsorbierten Aggregatzustandes	6	104—123
<b>Coehn, Alfred</b> (Göttingen), Kontaktpotential . . . . .	1	175—196
<b>Dehlinger, Ulrich</b> (Stuttgart), Röntgenforschung in der Metallkunde	10	325—386
<b>Estermann, I.</b> (Hamburg), Elektrische Dipolmomente von Molekülen	8	258—306
<b>Eucken, A.</b> (Breslau), Der <b>NEERNSTSCHE</b> Wärmesatz . . . . .	1	120—162
<b>Farkas, L.</b> (Berlin-Dahlem), Über Para- und Orthowasserstoff . . .	12	163—218
<b>Franck, J.</b> (Göttingen), Neuere Erfahrungen über quantenhaften Energieaustausch bei Zusammenstoßen von Atomen und Molekülen . . .	2	106—123
<b>Freundlich, Erwin</b> (Berlin-Potsdam), Die Energiequellen der Sterne	6	27—43
<b>Freundlich, H.</b> (Berlin-Dahlem), Die Orientierung von Molekülen an Grenzflächen . . . . .	12	82—114
<b>Frumkin, A.</b> (Moskau), Die Elektrokapillarkurve . . . . .	7	235—275

	Band	Seite
<b>Gerlach, Walther</b> (Tübingen), Magnetismus und Atombau . . . . .	2	124—146
— Atomstrahlen . . . . .	3	182—198
<b>Grammel, R.</b> (Stuttgart), Neuere Untersuchungen über kritische Zustände rasch umlaufender Wellen . . . . .	1	92—119
<b>Grottrian, W.</b> , s. unter F. Becker		
<b>Gudden, Bernhard</b> (Göttingen), Elektrizitätsleitung in kristallisierten Stoffen unter Ausschluß der Metalle . . . . .	3	116—159
<b>Güntherschulze, A.</b> (Berlin-Charlottenburg), Elektrische Ventile und Gleichrichter . . . . .	3	277—315
<b>Guth, E. und H. Mark</b> (Wien), Die Viskosität von Lösungen, besonders von Lösungen hochmolekularer Stoffe. . . . .	12	115—162
<b>Halpern, O.</b> , s. unter Hans Thirring.		
<b>Hanle, W.</b> (Göttingen), Die magnetische Beeinflussung der Resonanzfluoreszenz. . . . .	4	214—232
— und <b>K. Larché</b> (Jenà), Die Lichtausbeute bei Stoßanregung. . . . .	10	285—324
<b>Heckmann, G.</b> (Göttingen), Die Gittertheorie der festen Körper . . . . .	4	100—153
<b>Henning, F.</b> (Berlin-Lichterfelde), Wärmestrahlung. . . . .	1	163—174
— Erzeugung und Messung tiefer Temperaturen . . . . .	2	88—105
<b>Hertz, Paul</b> (Göttingen), Statistische Mechanik . . . . .	1	60—91
<b>Herzberg, Gerhard</b> (Darmstadt), Die Prädissoziation und verwandte Erscheinungen . . . . .	10	207—284
<b>Heß, R.</b> (München), Die Statistik der Leuchtkräfte der Sterne . . . . .	3	38—54
<b>Hettner, G.</b> (Berlin), Neuere experimentelle und theoretische Untersuchungen über die Radiometerkräfte . . . . .	7	209—234
<b>Hopmann, J.</b> (Bonn), Die Bewegungen der Fixsterne . . . . .	2	1—18
<b>Houtermans, F. G.</b> (Berlin-Charlottenburg), Neuere Arbeiten über Quantentheorie des Atomkerns . . . . .	9	123—221
<b>Hückel, E.</b> (Zürich), Zur Theorie der Elektrolyse . . . . .	3	199—276
<b>Hund, F.</b> (Leipzig), Molekelbau . . . . .	8	147—184
<b>Jeffreys, Harold</b> (Cambridge), The origin of the solar system . . . . .	7	1—7
<b>Johnsen, A.</b> (Berlin), Fortschritte im Bereich der Kristallstruktur . . . . .	1	270—297
<b>Jordan, P.</b> (Hamburg), Die Lichtquantenhypothese. Entwicklung und gegenwärtiger Stand . . . . .	7	158—208
<b>Kallmann, H. und H. Mark</b> (Berlin-Dahlem), Der Comptonsche Streuprozeß . . . . .	5	267—325
— und <b>H. Schüler</b> (Berlin-Neubabelsberg), Hyperfeinstruktur und Atomkern . . . . .	11	134—175
<b>Katz, J. R.</b> (Kopenhagen), Die Quellung I. Teil . . . . .	3	316—404
— Die Quellung II. Teil . . . . .	4	154—213
<b>Kienle, Hans</b> (Göttingen), Die astronomischen Prüfungen der allgemeinen Relativitätstheorie. . . . .	3	55—66
<b>Kirchner, F.</b> (München), Elektroneninterferenzen und Röntgeninterferenzen . . . . .	11	64—133
<b>Kirsch, G.</b> (Wien), Atomzertrümmerung. . . . .	5	165—191
<b>Kneser, H. O.</b> (Marburg), Der aktive Stickstoff. . . . .	8	229—257
<b>Kohl, K.</b> (Erlangen), Über ungedämpfte elektrische Ultrakurzwellen . . . . .	9	275—341
<b>Kohlrausch, K. W. F.</b> (Graz), Der experimentelle Beweis für den statistischen Charakter des radioaktiven Zerfallsgesetzes . . . . .	5	192—212
<b>Kohlschütter, Arnold</b> (Bonn), Spektroskopische Parallaxenforschung . . . . .	12	1—35
<b>Kopff, A.</b> (Heidelberg), Das Milchstraßensystem . . . . .	2	50—81
— (Berlin-Dahlem), Probleme der fundamentalen Positionsastonomie . . . . .	8	1—24
<b>Kratzer, A.</b> (Münster), Stand der Theorie der Bandenspektren . . . . .	1	315—334

	Band	Seite
<b>Lanczos, Cornel</b> (Frankfurt a. M., z. Z. Lafayette, Indiana), Die neue Feldtheorie Einsteins . . . . .	10	97—132
<b>Landé, Alfred</b> (Tübingen), Fortschritte beim ZEEEMAN-Effekt . . . . .	2	147—162
<b>Larché, K.</b> , s. unter W. Hanle		
<b>Laski, G.</b> (Berlin), Ultrarotforschung . . . . .	3	86—115
<b>v. Laue, M.</b> (Berlin-Zehlendorf), Röntgenstrahlenspektroskopie . . . . .	1	256—269
— Die dynamische Theorie der Röntgenstrahlinterferenzen in neuer Form	10	133—158
<b>Mark, H.</b> , s. unter H. Kallmann		
— s. unter E. Guth		
<b>Masing, G.</b> und <b>M. Polanyi</b> (Berlin), Kaltreckung und Verfestigung	2	177—245
<b>Meißner, W.</b> (Berlin-Charlottenburg), Supraleitfähigkeit . . . . .	11	218—263
<b>Meitner, Lise</b> (Berlin-Dahlem), Der Zusammenhang zwischen $\beta$ - und $\gamma$ -Strahlen . . . . .	3	160—181
<b>Meyermann, B.</b> (Göttingen), Die Schwankungen unseres Zeitmaßes . . . . .	7	92—113
<b>Minkowski, R.</b> (Hamburg) und <b>H. Sponer</b> (Göttingen), Über den Durchgang von Elektronen durch Atome . . . . .	3	67—85
<b>Noddack, I.</b> und <b>W.</b> (Berlin-Charlottenburg), Das Rhenium . . . . .	6	333—373
<b>Orthmann, W.</b> (Berlin), Kritische Arbeiten zur elektrostatischen Theorie der starken Elektrolyte . . . . .	6	155—200
<b>Paneth, Fritz</b> (Berlin), Das periodische System der chemischen Elemente . . . . .	1	362—403
— Über das Element 72 (Hafnium) . . . . .	2	163—176
<b>Pease, F. G.</b> (Pasadena, Cal.), Interferometer Methods in Astronomy	10	84—96
<b>Peierls, R.</b> (Zürich), Elektronentheorie der Metalle . . . . .	11	264—322
<b>Pietsch, Erich</b> (Berlin), Gasabsorption unter dem Einfluß der elektrischen Entladung — clean up — und verwandte Erscheinungen . . . . .	5	213—266
<b>Polanyi, M.</b> , s. unter G. Masing		
<b>Prager, R.</b> (Berlin-Neubabelsberg), Die Fortschritte der Astronomie im Jahre 1921 . . . . .	1	1—25
<b>Prey, A.</b> (Prag), Die Theorie der Isostasie, ihre Entwicklung und ihre Ergebnisse . . . . .	4	30—69
<b>Pringsheim, Peter</b> (Berlin), Lichtelektrische Wirkung und Photolumineszenz . . . . .	1	335—361
— Lichtelektrische Ionisierung von Gasen . . . . .	5	146—164
<b>Rubinowicz, A.</b> und <b>J. Blaton</b> (Lemberg), Die Quadrupolstrahlung	11	176—217
<b>Rupp, E.</b> (Berlin), Experimentelle Untersuchungen zur Elektronenbeugung . . . . .	9	79—122
<b>Sack, H.</b> (Leipzig), Dipolmoment und Molekularstruktur . . . . .	8	307—366
<b>Schiebold, E.</b> (Leipzig), Kristallstruktur der Silikate . . . . .	11	352—434
— Kristallstruktur der Silikate, II. Teil . . . . .	12	219—296
<b>Schmidt, Hermann</b> (Düsseldorf), Die Gesamtwärmestrahlung fester Körper . . . . .	7	342—383
<b>Schnauder, G.</b> (Berlin-Potsdam), Entwicklung und Stand der Parallaxenforschung . . . . .	2	19—49
<b>Schoenberg, Erich</b> (Breslau), Über die Strahlung der Planeten . . . . .	5	1—46
<b>Schüler, H.</b> , s. unter H. Kallmann		
<b>Schwab, Georg-Maria</b> (München), Theoretische und experimentelle Fortschritte auf dem Gebiete der heterogenen Gasreaktionen . . . . .	7	276—341
<b>Seligler, Paul</b> (Berlin-Lichterfelde), Das photographische Meßverfahren — Photogrammetrie . . . . .	5	47—95

	Band	Seite
<b>Seliger, Paul</b> (Berlin-Lichterfelde), Das photographische Meßverfahren — Photogrammetrie, II. Teil. . . . .	6	279—332
<b>Simon, F.</b> (Berlin), Fünfundzwanzig Jahre NERNST'Scher Wärmesatz. . . . .	9	222—274
<b>Sponer, H.</b> (Göttingen), Optische Bestimmung. Dissoziationswärme von Gasen. . . . .	6	75—103
— s. unter R. Minkowski.		
<b>Steinhaus, W.</b> (Berlin-Charlottenburg), Über unsere Kenntnis von der Natur der ferromagnetischen Erscheinungen und von den magnetischen Eigenschaften der Stoffe. . . . .	6	44—74
<b>Stracke, G.</b> (Berlin-Dahlem), Die kleinen Planeten. . . . .	4	1—29
<b>Strömrgren, Elis</b> (Kopenhagen), Unsere Kenntnisse über die Bewegungsformen im Dreikörperproblem. . . . .	4	233—242
<b>Stuart, H. A.</b> (Königsberg, z. Z. Berkeley, Cal.), Kerr-Effekt, Lichtzerstreuung und Molekülbau. . . . .	10	159—206
<b>Thirring, Hans</b> (Wien), Die Relativitätstheorie. . . . .	1	26—59
— Die Grundgedanken der neueren Quantentheorie. Erster Teil: Die Entwicklung bis 1926. . . . .	7	384—431
— und <b>O. Halpern</b> (Leipzig), Die Grundgedanken der neueren Quantentheorie. Zweiter Teil: Die Weiterentwicklung seit 1926. . . . .	8	367—508
<b>Tomaschek, Rudolf</b> (Marburg/Lahn), Die Messungen der zeitlichen Änderungen der Schwerkraft. . . . .	12	36—81
<b>Vogt, E.</b> (Marburg), Magnetismus der metallischen Elemente. . . . .	11	323—351
<b>Vogt, H.</b> (Heidelberg), Der innere Aufbau und die Entwicklung der Sterne. . . . .	6	1—26
<b>Wanach, B.</b> (Berlin-Potsdam), Die Pöhlhöenschwankungen. . . . .	2	82—87
<b>Wegener, Alfred</b> (Graz), Ergebnisse der dynamischen Meteorologie. . . . .	5	96—124
<b>Wehnel, A.</b> (Berlin-Dahlem), Die Oxydkathoden und ihre praktischen Anwendungen. . . . .	4	86—99
<b>Wentzel, Gregor</b> (München), Fortschritte der Atom- und Spektralanalyse. . . . .	1	298—314

## II. Sachverzeichnis.

<b>Aggregatzustand</b> , adsorbierter (H. Cassel, Berlin). . . . .	6	104—123
<b>Astronomie</b> , Fortschritte im Jahre 1921 (R. Prager, Berlin-Neubabelsberg). . . . .	1	1—25
<b>Atmosphärenschichten</b> , höchste (J. Bartels, Berlin-Eberswalde). . . . .	7	114—157
<b>Atom- und Spektralanalyse</b> , Fortschritte (Gregor Wentzel, München). . . . .	1	298—314
<b>Atombau</b> und Magnetismus (W. Gerlach, Tübingen). . . . .	2	124—146
<b>Atome</b> , 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
<b>Atomkern</b> , Neuere Arbeiten über Quantentheorie des (F. G. Houtermans, Berlin-Charlottenburg). . . . .	9	123—221
— Hyperfeinstruktur und (H. Kallmann, Berlin-Dahlem und H. Schüler, Berlin-Neubabelsberg). . . . .	11	134—175
<b>Atomstrahlen</b> (W. Gerlach, Tübingen). . . . .	3	182—198
<b>Atomzertrümmerung</b> (G. Kirsch, Wien). . . . .	5	165—191
<b>Bandenspektren</b> , Stand der Theorie (R. Kratzer, Münster). . . . .	1	315—334
<b><math>\beta</math>- und <math>\gamma</math>-Strahlen</b> , Zusammenhang (Lise Meitner, Berlin-Dahlem). . . . .	3	160—181
<b>Chemische Bindung</b> und Quantenmechanik (Max Born, Göttingen). . . . .	10	387—404



	Band	Seite
<b>Chemische Elemente</b> , Periodisches System (Fritz Paneth, Berlin) . . . . .	1	362—403
<b>Chemische Kinetik</b> (Max Bodenstein, Hannover) . . . . .	1	197—209
<b>Comptonischer Streuprozeß</b> (H. Kallmann und H. Mark, Berlin-Dahlem) . . . . .	5	267—325
<b>Dipolmoment</b> und Molekularstruktur (H. Sack, Leipzig) . . . . .	8	307—366
<b>Dipolmomente</b> , elektrische, von Molekülen (I. Estermann, Hamburg)	8	258—306
<b>Dissoziation</b> , elektrolytische, neue Wandlungen der Theorie (F. Auerbach, Berlin) . . . . .	1	228—255
<b>Dissoziationswärme</b> von Gasen, optische Bestimmung (H. Sponer, Göttingen) . . . . .	6	75—103
<b>Dreikörperproblem</b> , Bewegungsformen (Elis Strömgren, Kopenhagen) . . . . .	4	233—242
<b>Elektrizitätsleitung</b> in kristallisierten Stoffen (Bernhard Gudden, Göttingen) . . . . .	3	116—159
<b>Elektronkapillarkurve</b> (A. Frumkin, Moskau) . . . . .	7	235—275
<b>Elektrolyse</b> , Theorie (E. Hückel, Zürich) . . . . .	3	199—276
<b>Elektrolyte</b> , starke, Kritische Arbeiten zu ihrer elektrolytischen Theorie (W. Orthmann, Berlin) . . . . .	6	155—200
<b>Elektrolytische Dissoziation</b> , Neue Wandlungen der Theorie (F. Auerbach, Berlin) . . . . .	1	228—255
<b>Elektronen</b> , Durchgang durch Atome (R. Minkowski, Hamburg und H. Sponer, Göttingen) . . . . .	3	67—85
— freie, als Sonden des Baues der Molekeln (E. Brüche, Berlin) . . . . .	8	185—228
<b>Elektronenbeugung</b> , Experimentelle Untersuchungen (E. Rupp, Berlin) . . . . .	9	79—122
<b>Elektroneninterferenzen</b> und Röntgeninterferenzen (F. Kirchner, München) . . . . .	11	64—133
<b>Elektronentheorie</b> der Metalle (R. Peierls, Zürich) . . . . .	11	264—322
<b>Element 72</b> (Hafnium) (Fritz Paneth, Berlin) . . . . .	2	163—176
<b>Elemente</b> , chemische, Periodisches System (Fritz Paneth, Berlin) . . . . .	1	362—403
<b>Feldtheorie</b> , Einsteins neue (Cornel Lanczos, Frankfurt a. M.) . . . . .	10	97—132
<b>Ferromagnetische Erscheinungen</b> und magnetische Eigenschaften der Stoffe (W. Steinhaus, Berlin-Charlottenburg) . . . . .	6	44—74
<b>Fester Körper</b> , Gittertheorie (G. Heckmann, Göttingen) . . . . .	4	100—153
— Wärmestrahlung (Hermann Schmidt, Düsseldorf) . . . . .	7	342—383
— Zustandsgleichung und -begrenzung (W. Braunbek, Stuttgart) . . . . .	6	124—154
<b>Fixsterne</b> , Bewegungen (J. Hopmann, Bonn) . . . . .	2	1—18
<b>Gasabsorption</b> unter Einfluß elektrischer Entladung (Erich Pietsch, Berlin) . . . . .	5	213—266
<b>Gasreaktionen</b> , heterogene, theoretische und experimentelle Fortschritte (Georg-Maria Schwab, München) . . . . .	7	276—341
<b>Gittertheorie</b> , Feste Körper (G. Heckmann, Göttingen) . . . . .	4	100—153
<b>Gleichrichter</b> und Ventile, elektrische (Güntherschulze, Berlin-Charlottenburg) . . . . .	3	277—315
<b>Grenzflächen</b> , Orientierung von Molekülen (H. Freundlich, Berlin-Dahlem) . . . . .	12	82—114
<b>Hafnium</b> (Element 72) (Fritz Paneth, Berlin) . . . . .	2	163—176
<b>Hochmolekulare Lösungen</b> , Viskosität (E. Guth und H. Mark, Wien)	12	115—162
<b>Hyperfeinstruktur</b> und Atomkern (H. Kallmann, Berlin-Dahlem und H. Schüler, Berlin-Neubabelsberg) . . . . .	11	134—175
<b>Interferometer</b> Methods in Astronomy (F. G. Pease, Pasadena, Cal.)	10	84—96

	Band	Seite
<b>Interstellare Massen</b> und die Absorption des Sternlichtes im Welt- raum (Fr. Becker, Berlin-Potsdam) . . . . .	9	1—37
<b>Ionen</b> , Elektrische Kräfte und Wirkungen (Niels Bjerrum, Kopen- hagen) . . . . .	5	125—145
<b>Ionisierung</b> , lichtelektrische, von Gasen (Peter Pringsheim, Berlin)	5	146—164
<b>Isostasie</b> , Theorie und Entwicklung ihrer Ergebnisse (A. Prey, Prag)	4	30—69
<b>Kaltreckung</b> und Verfestigung (G. Masing und M. Polanyi, Berlin)	2	177—245
<b>Kerr-Effekt</b> , Lichtzerstreuung und Molekülbau (H. A. Stuart, Königs- berg, z. Z. Berkeley, Cal.) . . . . .	10	159—206
<b>Kontaktpotential</b> (Alfred Coehn, Göttingen) . . . . .	1	175—196
<b>Kristallisierte Stoffe</b> , Elektrizitätsleitung (Bernhard Gudden, Göttingen) . . . . .	3	116—159
<b>Kristallstruktur</b> , Fortschritte (A. Johnson, Berlin) . . . . .	1	270—297
<b>Kristallstruktur</b> der Silikate (E. Schiebold, Leipzig) . . . . .	11	352—434
— — II. Teil (E. Schiebold, Leipzig) . . . . .	12	219—296
<b>Kurzwellen, Ultra</b> , ungedämpfte elektrische (K. Kohl, Erlangen) .	9	275—341
<b>Lichtausbeute</b> bei Stoßanregung (W. Hanle und K. Larché, Jena)	10	285—324
<b>Lichtelektrische Ionisierung</b> der Gase (Peter Pringsheim, Berlin)	5	146—164
— <b>Wirkung</b> und Photolumineszenz (Peter Pringsheim, Berlin) . .	1	335—361
<b>Lichtquantenhypothese</b> , Entwicklung und gegenwärtiger Stand (P. Jordan, Hamburg) . . . . .	7	158—208
<b>Lichtzerstreuung</b> und Molekülbau, Kerr-Effekt (H. A. Stuart, Königsberg) . . . . .	10	159—206
<b>Lösungen</b> , besonders hochmolekulare, Viskosität (E. Guth und H. Mark, Wien) . . . . .	12	115—162
<b>Magnetische Eigenschaften</b> und ferromagnetische Erscheinungen der Stoffe (W. Steinhaus, Berlin-Charlottenburg) . . . . .	6	44—74
<b>Magnetismus</b> und Atombau (W. Gerlach, Tübingen) . . . . .	2	124—146
— der metallischen Elemente (E. Vogt, Marburg) . . . . .	11	323—351
<b>Mechanik</b> , statistische (Paul Hertz, Göttingen) . . . . .	1	60—91
<b>Metalle</b> , Elektronentheorie (R. Peierls, Zürich) . . . . .	11	264—322
<b>Metallische Elemente</b> , Magnetismus (E. Vogt, Marburg) . . . . .	11	323—351
<b>Metallkunde</b> , Röntgenforschung in der (Ulrich Dehlinger, Stuttgart)	10	325—386
<b>Meteorologie</b> , dynamische, Ergebnisse (Alfred Wegener, Graz) . .	5	96—124
<b>Milchstraße</b> , Die Rotation der (K. F. Bottlinger, Berlin-Neubabels- berg) . . . . .	11	31—63
<b>Milchstraßensystem</b> (A. Kopff, Heidelberg) . . . . .	2	50—81
<b>Molekelbau</b> (F. Hund, Leipzig) . . . . .	8	147—184
— Freie Elektronen als Sonden (E. Brüche, Berlin) . . . . .	8	185—228
<b>Molekularstruktur</b> und Dipolmoment (H. Sack, Leipzig) . . . . .	8	307—366
<b>Molekülbau</b> und Lichtzerstreuung, Kerr-Effekt (H. A. Stuart, Königs- berg) . . . . .	10	159—206
<b>Moleküle</b> und Atome, Quantenhafter Energieaustausch bei Zusammen- stößen (J. Franck, Göttingen) . . . . .	2	106—123
— Elektrische Dipolmomente (I. Estermann, Hamburg) . . . . .	8	258—306
— Orientierung an Grenzflächen (H. Freundlich, Berlin-Dahlem) . .	12	82—114
<b>Nebel</b> , galaktische und Ursprung der Nebellinien (Fr. Becker und W. Grotrian, Berlin-Potsdam) . . . . .	7	8—91
<b>Nernstscher Wärmesatz</b> (A. Eucken, Breslau) . . . . .	1	120—162
— — fünfundzwanzig Jahre (F. Simon, Berlin) . . . . .	9	222—274
<b>Optische Instrumente</b> seit ABBE, ihre Theorie (H. Boegehold, Jena)	8	69—146

	Band	Seite
<b>Ortho- und Parawasserstoff</b> (L. Farkas, Berlin-Dahlem) . . . . .	12	163—218
<b>Oxydkathoden</b> , Praktische Anwendungen (A. Wehnelt, Berlin-Dahlem) . . . . .	4	86—99
<b>Parallaxenforschung</b> , Entwicklung und Stand (G. Schnauder, Berlin-Potsdam) . . . . .	2	19—49
— spektroskopische (Arnold Kohlschütter, Bonn) . . . . .	12	1—35
<b>Para- und Orthowasserstoff</b> (L. Farkas, Berlin-Dahlem) . . . . .	12	163—218
<b>Periodisches System</b> , chemische Elemente (Fritz Paneth, Berlin) . . . . .	1	362—403
<b>Photochemie</b> (M. Bodenstein, Hannover) . . . . .	1	210—227
<b>Photographisches Meßverfahren</b> (Paul Seliger, Berlin-Lichterfelde) . . . . .	5	47—95
— — II. Teil (Paul Seliger, Berlin-Lichterfelde) . . . . .	6	279—332
<b>Photolumineszenz</b> und lichtelektrische Wirkung (Peter Pringsheim, Berlin) . . . . .	1	335—361
<b>Photometrie</b> , ihre Entwicklung in diesem Jahrhundert (E. Brodhun, Berlin) . . . . .	6	231—278
<b>Planeten</b> , kleine (G. Stracke, Berlin-Dahlem) . . . . .	4	1—29
— Strahlung (Erich Schoenberg, Breslau) . . . . .	5	1—46
<b>Polhöhenchwankungen</b> (B. Wanach, Berlin-Potsdam) . . . . .	2	82—87
<b>Positionsastronomie</b> , fundamentale (A. Kopff, Berlin-Dahlem) . . . . .	8	1—24
<b>Prädissoziation</b> und verwandte Erscheinungen (G. Herzberg, Darmstadt) . . . . .	10	207—284
<b>Quadrupolstrahlung</b> (A. Rubinowicz und J. Blaton, Lemberg) . . . . .	11	176—217
<b>Quantenhafter Energieaustausch</b> bei Zusammenstößen von Atomen und Molekülen (J. Franck, Göttingen) . . . . .	2	106—123
<b>Quantenhypothese, Licht</b> , Entwicklung und gegenwärtiger Stand (P. Jordan, Hamburg) . . . . .	7	158—208
<b>Quantenmechanik</b> und chemische Bindung (Max Born, Göttingen) . . . . .	10	387—444
<b>Quantentheorie</b> 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
<b>Quellung</b> , I. Teil (J. R. Katz, Kopenhagen) . . . . .	3	316—404
— II. Teil (J. R. Katz, Kopenhagen) . . . . .	4	154—213
<b>Radioaktives Zerfallsgesetz</b> , Experimenteller Beweis für statistischen Charakter (K. W. F. Kohlrausch, Graz) . . . . .	5	192—212
<b>Radiometerkräfte</b> , Neuere experimentelle und theoretische Untersuchungen (G. Hettner, Berlin) . . . . .	7	209—234
<b>Relativitätstheorie</b> (Hans Thirring, Wien) . . . . .	1	26—59
— allgemeine, Astronomische Prüfungen (Hans Kienle, Göttingen) . . . . .	3	55—66
<b>Resonanzfluoreszenz</b> , Magnetische Beeinflussung (W. Hanle, Göttingen) . . . . .	4	214—232
<b>Rhenium</b> (I. und W. Noddack, Berlin-Charlottenburg) . . . . .	6	333—373
<b>Röntgenforschung</b> in der Metallkunde (Ulrich Dehlinger, Stuttgart) . . . . .	10	325—386
<b>Röntgeninterferenzen</b> , Elektroneninterferenzen und (F. Kirchner, München) . . . . .	11	64—133
<b>Röntgenstrahlenspektroskopie</b> (M. v. Laue, Berlin-Zehlendorf) . . . . .	1	256—269
<b>Röntgenstrahlinterferenzen</b> , Die dynamische Theorie in neuer Form (M. v. Laue, Berlin) . . . . .	10	133—158
<b>Schwerkraft</b> , Messung der zeitlichen Änderungen (Rudolf Tomaschek, Marburg/Lahn) . . . . .	12	36—81
<b>Silikate</b> , Kristallstruktur (E. Schiebold, Leipzig) . . . . .	11	352—434
— — II. Teil (E. Schiebold, Leipzig) . . . . .	12	219—296
<b>Solar system</b> , The origin (H. Jeffreys, Cambridge) . . . . .	7	1—7

	Band	Seite
<b>Sonnenstrahlung</b> , Veränderungen, geophysikalischer Nachweis (J. Bartels, Berlin-Eberswalde) . . . . .	9	38—78
<b>Spektral-</b> und Atomtheorie (Gregor Wentzel, München) . . . . .	1	298—314
<b>Spektroskopische Parallaxenforschung</b> (Arnold Kohlschütter, Bonn) . . . . .	12	1—35
<b>Sterne</b> , Energiequellen (E. Freundlich, Berlin-Potsdam) . . . . .	6	27—43
— Innerer Aufbau und Entwicklung (H. Vogt, Heidelberg) . . . . .	6	1—26
— Statistik der Leuchtkräfte (R. Heß, München) . . . . .	3	38—54
— Strahlung (A. Brill, Berlin-Neubabelsberg) . . . . .	3	1—37
— veränderliche (P. ten Bruggencate, Greifswald) . . . . .	10	1—83
<b>Sternlicht</b> , Absorption im Weltraum und interstellare Massen (Fr. Becker, Berlin-Potsdam) . . . . .	9	1—37
<b>Sternsystem</b> , lokales (Fr. Becker, Bonn) . . . . .	11	1—30
<b>Stickstoff</b> , aktiver (H. O. Kneser, Marburg) . . . . .	8	229—257
<b>Stoßanregung</b> , Lichtausbeute (W. Hanle und K. Larché, Jena) . . . . .	10	285—324
<b>Streuprozeß</b> , COMPTONScher (H. Kallmann und H. Mark, Berlin-Dahlem) . . . . .	5	267—325
<b>Supraleitfähigkeit</b> (W. Meißner, Berlin-Charlottenburg) . . . . .	11	218—263
<b>Temperaturen</b> , tiefe, Erzeugung und Messung (F. Henning, Berlin-Lichterfelde) . . . . .	2	88—105
<b>Thermoelektrizität</b> , jetziger Stand der grundlegenden Kenntnisse (C. Benedicks, Stockholm) . . . . .	8	25—68
<b>Ultrakurzwellen</b> , ungedämpfte elektrische (K. Kohl, Erlangen) . . . . .	9	275—341
<b>Ultrarotforschung</b> (G. Laski, Berlin) . . . . .	3	86—115
<b>Ventile</b> und Gleichrichter, elektrische (Güntherschulze, Berlin-Charlottenburg) . . . . .	3	277—315
<b>Veränderliche Sterne</b> (P. ten Bruggencate, Greifswald) . . . . .	10	1—83
<b>Verfestigung</b> und Kaltreckung (G. Masing und M. Polanyi, Berlin) . . . . .	2	177—245
<b>Viskosität</b> von Lösungen, besonders hochmolekular (E. Guth und H. Mark, Wien) . . . . .	12	115—162
<b>Wärmesatz</b> , NERNSTscher (A. Eucken, Breslau) . . . . .	1	121—162
— — fünfundzwanzig Jahre (F. Simon, Berlin) . . . . .	9	222—274
<b>Wärmestrahlung</b> (F. Henning, Berlin-Lichterfelde) . . . . .	1	163—174
— fester Körper (Hermann Schmidt, Düsseldorf) . . . . .	7	342—383
<b>Wasserstoff</b> , Para-, Ortho- (L. Farkas, Berlin-Dahlem) . . . . .	12	163—218
<b>Wasserstoffatome</b> , freie, ihre Eigenschaften (K. F. Bonhoeffer, Berlin) . . . . .	6	201—230
<b>Wellen</b> , Neuere Untersuchungen über kritische Zustände rasch umlaufender (R. Grammel, Stuttgart) . . . . .	1	92—116
<b>Zeemaneffekt</b> , Fortschritte (A. Landé, Tübingen) . . . . .	2	147—162
<b>Zeitbegriff</b> , empirischer (A. v. Brunn, Danzig-Langfuhr) . . . . .	4	70—85
<b>Zeitmaß</b> , Schwankungen (B. Meyermann, Göttingen) . . . . .	7	92—113
<b>Zerfallsgesetz</b> , radioaktives, Experimenteller Beweis für statistischen Charakter (K. W. F. Kohlrausch, Graz) . . . . .	5	192—212
<b>Zustandsgleichung</b> und -begrenzung des festen Körpers (W. Braunbek, Stuttgart) . . . . .	6	124—154