

O.D. Chwolson

# Die Physik 1914-1926

Siebzehn ausgewählte Kapitel



# Die Physik 1914-1926

Siebzehn ausgewählte Kapitel

von

**O. D. Chwolson**

Prof. ord. an der Universität in Leningrad



Aus dem Russischen übersetzt von Georg Kluge

Mit 104 Abbildungen

---

Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH 1927

**Dieser Band  
ist gleichzeitig eine Ergänzung zu meinem  
in demselben Verlage erschienenen  
Lehrbuch der Physik**

ISBN 978-3-663-00287-1      ISBN 978-3-663-02200-8 (eBook)  
DOI 10.1007/978-3-663-02200-8

Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1927

**Alle Rechte vorbehalten**

## Vorrede zur deutschen Ausgabe.

Die Entstehungsgeschichte dieses Buches ist folgende. Wir waren hier in Rußland seit 1914 im Laufe vieler Jahre vom Auslande abgeschnitten und erst im Frühjahr 1922 erhielt ich die wichtigsten Zeitschriften und Bücher. Im Jahre 1923 erschien die letzte, in Berlin gedruckte, russische Ausgabe meines „Lehrbuches der Physik“, die sich aber nur wenig von der vorhergehenden unterschied, welche zum größten Teil vor 1914 gedruckt war. Da eine Neuauflage in absehbarer Zeit nicht zu erwarten war, beschloß ich, die wichtigsten Fortschritte der Physik seit 1914 in einem Ergänzungsbande darzustellen, dessen Herausgabe der hiesige Staatsverlag übernahm, wobei Umfang und Herstellungsfrist festgestellt wurden.

Da von einer allseitigen Darstellung dessen, was seit 1914 in der Physik geleistet wurde, nicht die Rede sein konnte, beschloß ich, vor allem diejenigen Fragen zu behandeln, die mit der Bohrschen Lehre und mit der Theorie der Quanten zusammenhängen, außerdem aber auch eine Reihe von anderen wichtigen und völlig neuen Fragen. Mehrere interessante Fragen mußte ich wegen Raum- und Zeitmangel unterdrücken. Die Inhaltsgrenzen jedes Kapitels wurden durch den Zeitpunkt ihrer Verfassung bestimmt. Ich begann dies Buch im Sommer 1924 zu schreiben und beendete es im März 1926. Leider gestatteten mir die Umstände nicht, die deutsche Ausgabe durch weitere Zusätze zu vervollständigen.

Aufrichtigen Dank schulde ich Herrn Dipl.-Ing. Georg Kluge, der die Übersetzung in ausgezeichnete Weise ausgeführt hat.

Leningrad, Dezember 1926.

**O. Chwolson.**

# Inhaltsverzeichnis.

Vorwort . . . . .	III
-------------------	-----

## Erstes Kapitel. Die Ladung und die Masse des Elektrons.

§ 1. Die ersten Versuche von Millikan . . . . .	1
§ 2. Die endgültigen Versuche von Millikan . . . . .	4
§ 3. Die Bestimmung von $e$ durch Beobachtung der Brownschen Bewegung . . . . .	11
§ 4. Die Existenz von Subelektronen . . . . .	17
§ 5. Die spezifische Ladung des Elektrons . . . . .	22
Literatur . . . . .	23

## Zweites Kapitel. Die Lehre von den Quanten.

§ 1. Die Entstehung der Quantenlehre . . . . .	26
§ 2. Energiequanten und Wirkungsquanten. Die Nullenergie . . . . .	31
§ 3. Das Quanteln. Die Adiabaten . . . . .	39
§ 4. Vorläufiges über die Lichtquanten . . . . .	45
§ 5. A. Einsteins Ableitung der Planckschen Formel für die schwarze Strahlung . . . . .	48
Literatur . . . . .	52

## Drittes Kapitel. Der Bau des Atoms.

§ 1. Die Ordnungszahl des Elementes . . . . .	54
§ 2. Einige vorläufige Fragen . . . . .	59
I. Die Isotopen . . . . .	59
II. Gesetzmäßigkeiten in den Spektren . . . . .	60
III. Die Masse und die Energie eines bewegten Körpers . . . . .	65
IV. Die potentielle Energie zweier Ladungen . . . . .	66
V. Atommodelle, die vor 1913 in Vorschlag gebracht waren . . . . .	67
§ 3. Die ursprüngliche Theorie von Bohr. Mögliche Bahnen . . . . .	68
§ 4. Die ursprüngliche Theorie von Bohr. Energie und Ausstrahlung . . . . .	75
§ 5. Atome, die mehr als ein Elektron außerhalb des Kerns enthalten. Die Moleküle. Vorläufige Übersicht . . . . .	82
§ 6. Elliptische Bahnen. Das Auswahlprinzip . . . . .	89
§ 7. Sommerfelds Erklärung der Trabanten der Spektrallinien des Wasserstoffs und des ionisierten Heliums . . . . .	100
Literatur . . . . .	110

## Viertes Kapitel. Der Atombau bei $Z > 1$ .

§ 1. Das periodische System der Elemente. Schalen und Untergruppen . . . . .	112
§ 2. Die weitere Entwicklung der Lehre vom Atombau . . . . .	117
I. Die Verteilung im Raum . . . . .	117

	Seite
II. Die Zustände der Atome . . . . .	118
III. Der metastabile Zustand . . . . .	120
IV. Die Struktur des Heliums . . . . .	120
V. Die Bedeutung für die Chemie . . . . .	122
§ 3. Das Magnetron. Das Quanteln im Raume . . . . .	123
§ 4. Der Atomkern und seine Zertrümmerung . . . . .	128
§ 5. Die Struktur des Atomkerns . . . . .	137
Literatur . . . . .	141

### Fünftes Kapitel. Die Lehre von den Linienspektren.

§ 1. Die Serienformeln . . . . .	143
§ 2. Dubletts und Triplets. Kombinationslinien und Kombinationsserien . . . . .	150
§ 3. Die Spektralserien (Fortsetzung) . . . . .	156
I. Das Bogen- und das Funkenspektrum . . . . .	156
II. Wasserstoffähnliche Teile der Spektre . . . . .	159
III. Die theoretische Ableitung der Serienformeln . . . . .	162
§ 4. Innere Quantenzahlen. Einige weitere Fragen . . . . .	164
I. Innere Quantenzahlen . . . . .	164
II. Das Heliumspektrum . . . . .	168
III. Die linienreichen Spektren des Wasserstoffs und des Heliums . . . . .	169
IV. Einige Spektren von ionisierten Elementen . . . . .	169
§ 5. Das kontinuierliche Spektrum der Gase. Die Elektronenaffinität. Das Absorptionsspektrum in Gasen . . . . .	172
I. Das kontinuierliche Spektrum der Gase . . . . .	172
II. Die Elektronenaffinität . . . . .	174
III. Das Absorptionsspektrum der Gase . . . . .	177
§ 6. Die Spektre und das periodische System der Elemente . . . . .	179
§ 7. Einführung in das Korrespondenzprinzip . . . . .	183
§ 8. Das Korrespondenzprinzip . . . . .	192
Literatur . . . . .	199

### Sechstes Kapitel. Die Röntgenstrahlen.

§ 1. Einleitung . . . . .	202
§ 2. Die Arbeiten von Moseley . . . . .	208
§ 3. Schalen und Energieniveaus . . . . .	213
§ 4. Die Strahlen $K$ , $L$ , $M$ , $N$ und $\gamma$ . . . . .	218
§ 5. Die Entstehung der Röntgenstrahlen und ihre Systematik. Einige allgemeine Fragen . . . . .	225
§ 6. Die Bestimmung der Energieniveaus . . . . .	233
§ 7. Die Systematik der Strahlen $K$ , $L$ , $M$ und $N$ . Die $\gamma$ -Strahlen . . . . .	239
§ 8. Die Theorie der Röntgenstrahlen. Das kontinuierliche und das Funkenspektrum der Röntgenstrahlen . . . . .	247
I. Die Theorie der Röntgenstrahlen . . . . .	247
II. Das kontinuierliche Spektrum der Röntgenstrahlen . . . . .	250
III. Das Funkenspektrum der Röntgenstrahlen . . . . .	254
§ 9. Der Übergang von den Röntgenstrahlen zu den ultravioletten . . . . .	255
§ 10. Röntgenstrahlen und Kristalle . . . . .	263
§ 11. Die Wellenlängenmessung der Röntgenstrahlen . . . . .	272
Literatur . . . . .	276

Siebentes Kapitel. **Die Bandenspektren.**

	Seite
§ 1. Die allgemeinen Entstehungsbedingungen der Bandenspektren . . . . .	279
§ 2. Die Theorie der Bandenspektren . . . . .	285
§ 3. Die experimentelle Untersuchung der Bandenspektren. Das Trägheitsmoment der Moleküle . . . . .	295
Literatur . . . . .	300

Achtes Kapitel. **Die ultravioletten und die infraroten Strahlen.**

§ 1. Die ultravioletten Spektren . . . . .	302
§ 2. Das infrarote Spektrum . . . . .	306
§ 3. Der Übergang von den infraroten zu den elektrischen Strahlen . . . . .	313
Literatur . . . . .	318

Neuntes Kapitel. **Erregung und Ionisation der Gase durch Elektronenstöße.**

§ 1. Einleitung . . . . .	319
§ 2. Die Untersuchungen von J. Franck und G. Hertz . . . . .	325
§ 3. Weitere Forschungen . . . . .	334
§ 4. Resultate. Metalldämpfe und Edelgase . . . . .	343
A. Metalldämpfe . . . . .	343
B. Edelgase . . . . .	348
§ 5. Resultate. Andere Stoffe . . . . .	353
§ 6. Verschiedene Fragen. Schlußbetrachtung . . . . .	363
Literatur . . . . .	369

Zehntes Kapitel. **Die Quantentheorie des Lichtes.**

§ 1. Die Lichtquanten . . . . .	372
§ 2. Charakteristik des Kampfes zwischen den zwei Lichttheorien . . . . .	377
§ 3. Das Dopplersche Prinzip . . . . .	383
§ 4. Versuche, eine Brücke zwischen den beiden Theorien zu bauen . . . . .	386
§ 5. Weitere Versuche . . . . .	393
§ 6. Der Compton-Effekt . . . . .	400
§ 7. Theoretische Untersuchungen des Compton-Effekts . . . . .	409
§ 8. Die experimentellen Untersuchungen des Compton-Effekts . . . . .	419
Literatur . . . . .	425

Elftes Kapitel. **Photoelektrische Erscheinungen.**

§ 1. Einleitung. Die Quantentheorie von Einstein . . . . .	428
§ 2. Die experimentelle Bestätigung der Einsteinschen Formel . . . . .	432
§ 3. Die Rolle der Gase in den photoelektrischen Erscheinungen . . . . .	443
§ 4. Der selektive photoelektrische Effekt . . . . .	448
§ 5. Die photoelektrische Photometrie . . . . .	456
§ 6. Einige experimentelle und theoretische Untersuchungen . . . . .	458
§ 7. Die photoelektrische Leitfähigkeit . . . . .	468
Literatur . . . . .	479

<b>Zwölftes Kapitel. Photolumineszenz.</b>		Seite
§ 1.	Photolumineszenz und das Gesetz von Stokes . . . . .	484
§ 2.	Photolumineszenz in einatomigen Gasen. Theorie . . . . .	489
§ 3.	Die experimentelle Untersuchung der Photolumineszenz in einatomigen Gasen . . . . .	493
§ 4.	Die Photolumineszenz in Molekülen . . . . .	503
§ 5.	Die Bandenspektren der Photolumineszenz . . . . .	509
	Literatur . . . . .	515
 <b>Dreizehntes Kapitel. Verschiedene Anwendungen der Bohrschen Theorie und der Quantenlehre.</b>		
§ 1.	Die chemische Affinität . . . . .	516
§ 2.	Chemische Verbindungen . . . . .	524
§ 3.	Die Photochemie . . . . .	530
§ 4.	Die chemische Konstante . . . . .	544
	Literatur . . . . .	552
 <b>Vierzehntes Kapitel. Die Isotopen.</b>		
§ 1.	Radioaktive Isotopen . . . . .	554
§ 2.	Die Entdeckung der nicht-radioaktiven Isotopen . . . . .	559
§ 3.	Die Resultate der Arbeiten von F. W. Aston und A. J. Dempster . . . . .	571
§ 4.	Übersicht der Resultate . . . . .	580
§ 5.	Die Spektren der Isotopen . . . . .	587
§ 6.	Die Trennung der nicht-radioaktiven Isotopen . . . . .	595
	I. Die Umkristallisierung . . . . .	598
	II. Die Zentrifugalkraft . . . . .	599
	III. Der Einfluß der Schwerkraft . . . . .	600
	IV. Die photochemische Methode . . . . .	601
	V. Die Geschwindigkeit der Ionen bei der Elektrolyse . . . . .	602
	VI. Der elastische Stoß der Elektronen . . . . .	603
	VII. Die thermische Diffusion . . . . .	603
	VIII. Die Methode der positiv geladenen Teilchen . . . . .	604
§ 7.	Die Trennung der nicht-radioaktiven Isotopen durch Diffusion und Verdampfung . . . . .	605
	IX. Die Diffusionsmethode . . . . .	605
	X. Die Verdampfung (Destillation) . . . . .	608
	Literatur . . . . .	611
 <b>Fünfzehntes Kapitel. Die Supraleiter.</b>		
§ 1.	Die Entdeckung der Supraleitfähigkeit . . . . .	614
§ 2.	Weitere Untersuchungen . . . . .	621
	I. Die Wirkung einer Dehnung auf die Sprungtemperatur . . . . .	621
	II. Röntgenographische Untersuchung des supraleitenden Bleies . . . . .	622
	III. Der Einfluß eines Magnetfeldes auf die Supraleiter . . . . .	623
	IV. Konstanter Strom in einem homogenen Metallkreis . . . . .	626
	V. Die Unbeweglichkeit der Ströme in Supraleitern, die man ponderomotorischen Kräften aussetzt . . . . .	630
	VI. Der Strom in einem unterbrochenen Kreise . . . . .	631
	VII. Die Supraleiter im periodischen System . . . . .	631



	Seite
VIII. Die Theorie der Supraleitfähigkeit . . . . .	632
IX. Die Versuche von W. Meissner (1925) . . . . .	632
§ 3. Ergänzung. Die Dichte des flüssigen Heliums . . . . .	632
Literatur . . . . .	634

**Sechzehntes Kapitel. Der neue Versuch von Michelson (1925).**

§ 1. Die Theorie des neuen Versuches von Michelson . . . . .	635
§ 2. Die Beschreibung des Versuches . . . . .	640
Literatur . . . . .	645

**Siebzehntes Kapitel. Die elektromagnetische Spektroskopie  
der Metalle.**

§ 1. Einführung. Die Grundformeln . . . . .	646
§ 2. Die elektrische und die magnetische Spektroskopie . . . . .	652
§ 3. Die Methodik der magnetischen Spektroskopie und die allgemeinen Eigen- schaften der magnetischen Spektren . . . . .	655
§ 4. Die allgemeine Theorie der passiven Spektren . . . . .	662
§ 5. Die Polarisation des Stoffes in einem Wechselfeld . . . . .	666
§ 6. Das Schema des elektromagnetischen Spektrums der Metalle und die Analyse der magnetischen Spektren . . . . .	671
§ 7. Die magnetische Zähigkeit . . . . .	676
Literatur . . . . .	679

Zusatz zum vierten Kapitel, § 1.

Die Theorie von E. C. Stoner und J. D. Main Smith (1924) . . . . .	681
Namenregister . . . . .	686
Sachregister . . . . .	694

## Erstes Kapitel.

### Die Ladung und die Masse des Elektrons.

**§ 1. Die ersten Versuche von Millikan.** Bekanntlich spielen in der modernen Physik die Ladung  $e$  und die Masse  $m$  des Elektrons eine sehr wichtige Rolle. Die Ladung  $e$  wird in elektrostatischen (el.-st.), oder in elektromagnetischen (el.-magn.) C G S-Einheiten ausgedrückt. Sie ist mit der Konstanten  $N$ , der Avogadrozahl (Anzahl der Moleküle in einem Gramm-Molekül eines beliebigen Stoffes), durch die Formel verbunden:

$$Ne = 9650 \text{ el.-magn.} = 28\,950 \cdot 10^{10} \text{ el.-st. Einh.} \dots (1)$$

Diese Formel beruht auf einem der elektrolytischen Gesetze von Faraday und drückt das Resultat von experimentellen Forschungen aus. Letztere haben zu einem internationalen Abkommen geführt, wonach 0,1 el.-magn. Einh. einer Elektrizitätsmenge (1 Coulomb oder 1 Ampere in 1 Sekunde) bei Elektrolyse aus einer Silbersalzlösung 1,118 00 mg metallischen Silbers ausscheiden. Ist  $N$  bekannt, so läßt sich damit die Ladung  $e$  eines einwertigen Ions bestimmen. Alle Methoden, die Zahl  $N$  zu bestimmen, geben einen Wert der Ladung  $e$ . Eine Übersicht dieser verschiedenen Methoden findet man im Buche von Perrin, „Das Atom“.

Die Größe  $\frac{e}{m}$ , wo  $m$  die Masse des Elektrons bedeutet, nennt man die spezifische Ladung des Elektrons. In Bd. IV, Kap. 4 des 3. Teiles, „Die Grundlagen der Elektronentheorie“, lernten wir in § 3 eine Methode zur Bestimmung der Größe  $\frac{e}{m}$  kennen, die auf einer Beobachtung der Bewegung von freien Elektronen in elektrischen und magnetischen Feldern beruht. Eine detaillierte Beschreibung der zahlreichen diesbezüglichen experimentellen Arbeiten, die bis zum Jahre 1913 durchgeführt wurden, findet man in einem Aufsatz von A. Bestelmeyer, im Sammelwerk von E. Marx, „Handbuch der Radiologie“, 5. Bd., S. 3—82, 1919.

Wir wenden uns der Darlegung der Millikanschen Methode zur unmittelbaren Messung der Ladung  $e$  zu. Die erste Messung der Ladung  $e$  haben Townsend (1897) und J. J. Thomson (1903) ausgeführt, doch übergehen wir ihre Methode, da sie genaue Resultate zu liefern nicht imstande war. In § 7 des den radioaktiven Erscheinungen gewidmeten

Kapitels lernten wir die Entdeckung von C. T. R. Wilson kennen, daß in einer von Wasserdämpfen übersättigten und der Ionisation unterworfenen Luft Nebel entsteht: auf jedem Ion schlagen sich Wasserdämpfe nieder und bilden kleine Tröpfchen. Unter Benutzung dieser Entdeckung hat H. A. Wilson im Jahre 1903 die erste genauere Bestimmung der Ladung  $e$  des Elektrons durchgeführt. Auf seine Methode müssen wir etwas näher eingehen. In einem Glasgefäß, das ionisierte, mit Wasserdämpfen gesättigte Luft enthält, befinden sich einander parallel zwei horizontale Metallplatten eines Plattenkondensators (3,5 cm im Durchmesser, Abstand 4 bis 10 cm). Stellte man zwischen diesen Platten eine genau meßbare Potentialdifferenz her, so konnte zwischen ihnen ein elektrostatisches Feld von einer gewissen Spannung  $F$ , die in Abhängigkeit von den angelegten Potentialen vertikal nach oben oder nach unten gerichtet war, hervorgerufen werden. Wir wollen das nach oben gerichtete  $F$  als positiv betrachten. Indem er die Luft plötzlich zur Ausdehnung brachte, erzielte H. A. Wilson zwischen den Platten einen Nebel, der sich sofort nach unten senkte. Die Ausdehnung wurde so gewählt, daß sich das Luftvolumen um das 1,25- bis 1,3fache vergrößerte. Dabei setzten sich die Wasserdämpfe nur auf den negativen Ionen ab, denn ein Niederschlag auf den positiven erfordert mehr als eine 1,3fache Ausdehnung der Luft.

H. A. Wilson hat die Geschwindigkeit, mit der sich die obere Kante des Nebels senkte, zuerst ohne ein elektrisches Feld  $F$  und sodann bei Vorhandensein eines solchen gemessen. Wir wollen mit  $v_1$  die Geschwindigkeit im ersten und mit  $v_2$  die im zweiten Fall bezeichnen. Wie bekannt (Bd. II), ist die sich einstellende Geschwindigkeit eines gegebenen Körpers in einem widerstandsfähigen Medium proportional der auf ihn einwirkenden Kraft. Nehmen wir an, daß die Tröpfchen, aus denen der Nebel besteht, kugelförmig sind, so können wir die Formel von Stokes (Bd. II) benutzen und sie auf den Fall anwenden, wo der Nebel sich senkt, ohne daß eine Kraft  $F$  vorhanden ist. Sie ergibt

$$v_1 = \frac{2}{9} \frac{g a^2 \sigma}{\eta} \dots \dots \dots (2)$$

wo  $g$  die freie Fällbeschleunigung der Körper,  $a$  den Radius des Wasserkügelchens,  $\sigma$  seine Dichte und  $\eta$  den inneren Reibungskoeffizienten der Luft bedeuten. Enthält das Tröpfchen ein Elektron mit negativer Ladung  $e$ , so wirkt auf dieses Elektron eine Kraft  $F e$  nach unten. Die Masse des Tröpfchens bezeichnen wir mit  $m$ . Sie beträgt

$$m = \frac{4}{3} \pi a^3 \sigma \dots \dots \dots (3)$$

Ist kein elektrisches Feld vorhanden, so unterliegt das Tröpfchen einer Kraft  $m g$ , in Richtung nach unten. Das Feld liefert eine Kraft  $F e$ ,

die gleichfalls nach unten gerichtet ist, denn die Ladung  $e$  ist negativ. Daher erhalten wir die Gleichung

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{mg}{mg + Fe} \dots \dots \dots (4)$$

Setzen wir  $m$  aus (3) ein, eliminieren mit Hilfe von (2) die Größe  $a$  und ersetzen  $\sigma$  und  $\eta$  durch ihre Zahlenwerte, so ergibt sich

$$e = 3,1 \cdot 10^{-9} \frac{g}{F} (v_2 - v_1) \sqrt{v_1} \dots \dots \dots (5)$$

Auf diese Weise erhält man die Ladung der Tröpfchen, die sich an der oberen Kante des Nebels befinden, d. h. die sich bei Vorhandensein eines Feldes  $F$  am langsamsten senken. Man kann die Annahme machen, daß es die Tröpfchen sind, deren Ladung gleich einem Elektron ist. Diese Versuche konnten keine genauen Resultate ergeben, und in der Tat schwankten sie zwischen  $e = 2 \cdot 10^{-10}$  und  $e = 4,4 \cdot 10^{-10}$  el.-st. Einh. Millikan, der den Versuch von H. A. Wilson 1906 (nicht veröffentlicht) und darauf 1908 mit Begeman wiederholt hat, gibt die zahlreichen Fehlerquellen an, die dieser Methode eigen sind. Hierher gehört z. B. die Annahme, daß der Radius  $a$  der Tröpfchen in den nacheinander erzielten Nebeln der gleiche sei. Unbekannt ist außerdem die Geschwindigkeit, mit der die obere Nebelschicht verdampft.

Im Jahre 1909 begann Millikan mit der Abänderung der H. A. Wilsonschen Methode. Vor allem änderte er die Richtung des elektrischen Feldes, so daß die Kraft  $Fe$  nun vertikal nach oben wirkte und die Ladung  $e$  einer Kraft  $mg - Fe$  nach unten hin ausgesetzt war. Ferner vergrößerte er die Feldspannung so weit, daß  $Fe$  gleich  $mg$  wurde und infolgedessen die Oberfläche des Nebels unbeweglich verbleiben mußte. Eine Beobachtung der Nebeloberfläche ergab auch in diesem Falle keine befriedigenden Resultate, jedoch bemerkte Millikan, daß es eine Möglichkeit gibt, einzelne Tröpfchen zu beobachten und ihre Bewegung zu verfolgen. Daraufhin konstruierte Millikan einen Apparat, in dem die Entfernung zwischen den Platten einige Millimeter betrug, so daß das Feld zwischen ihnen als homogen betrachtet werden konnte. In diesem Apparat konnte er ein einzelnes Tröpfchen beobachten, es unbeweglich verharren lassen ( $Fe = mg$ ) und sodann die Geschwindigkeit seines Falles bei  $F = 0$  messen. In diesem Falle ist  $v_2 = 0$  und (5) ergibt als Ladung  $e_n$  des Tröpfchens, da  $F$  nun das entgegengesetzte Vorzeichen besitzt (Millikan hat den Zahlenwert von  $\eta$  etwas abgeändert),

$$e_n = 3,422 \cdot 10^{-9} \frac{g}{F} v_1 \sqrt{v_1} \dots \dots \dots (6)$$

Im Jahre 1910 veröffentlichte Millikan die ersten Ergebnisse seiner nach dieser Methode ausgeführten Messungen. Die Resultate

kamen einander bedeutend näher, als es bei den Versuchen mit dem Nebel der Fall war. Die Größe  $e_n$  muß  $e$  oder einem ganzen Vielfachen von  $e$  gleich sein, denn der Tropfen kann ein Elektron besitzen, aber auch mehrere. In der Tat erwies es sich, daß die beobachteten  $e_n$  als  $e_n = n e$  dargestellt werden können, wobei  $n$  alle ganzen Zahlen von 1 bis 6 durchlief. Als die wahrscheinlichste Zahl für  $e$  erhielt man  $e = 4,65 \cdot 10^{-10}$  el.-st. Einh. Es muß im Auge behalten werden, daß  $n$  auch eine negative ganze Zahl sein kann, was einem Fall entspricht, in dem sich auf dem Tröpfchen positive Ionen der ionisierten Luft niedergeschlagen haben. Eine Verstärkung des Feldes ruft in diesem Falle eine Bewegung des Tröpfchens hervor, entgegengesetzt derjenigen, die bei einer negativen Ladung des Tröpfchens beobachtet wird. Bei seinen Versuchen fiel Millikan zufällig eine Erscheinung auf, die ihn bewog, die Methode zur Messung der Elektronladung  $e$  wesentlich abzuändern. Diese Erscheinung bestand darin, daß die Geschwindigkeit des beobachteten Tröpfchens sich zuweilen plötzlich nach der einen oder der anderen Seite änderte, oder daß ein ruhendes Tröpfchen ebenso plötzlich in Bewegung geriet. Begreiflicherweise mußte dies der Fall sein, wenn sich der Ladung des Tröpfchens ein positives oder negatives Ion aus der Luft zugesellte. Dieser Umstand führte Millikan zu der neuen klassischen Messungsmethode der Ladung eines einzelnen Ions. Auf diese Methode wollen wir nun ausführlich eingehen.

**§ 2. Die endgültigen Versuche von Millikan.** In den ersten Versuchen nach der neuen Methode ersetzte Millikan das Wasser durch Öl, von dem mit Hilfe eines gewöhnlichen Pulverisators ein Strahl in ein großes Gefäß hineingeblasen wurde. Der Boden des letzteren bildete die obere Platte eines Plattenkondensators (22 cm im Halbmesser) und besaß im Mittelpunkt einen vertikalen Kanal. Im Gefäß bildete sich ein Nebel, der aus winzigen Öltröpfchen bestand, deren Radius von der Größenordnung 0,001 mm war. Einzelne Tröpfchen drangen durch den Kanal in den Raum zwischen den Kondensatorplatten, deren Abstand voneinander 16 mm betrug. Die Potentialdifferenz der Platten konnte bis auf 10 000 Volt gebracht werden. Das gewählte Tröpfchen konnte durch lange Zeit hindurch beobachtet werden, wobei seine Fallgeschwindigkeiten ohne Feld und die Geschwindigkeiten seines Steigens beim Vorhandensein eines Feldes gemessen wurden. An Stelle von (4) erhalten wir jetzt

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{m g}{F e_n - m g} \dots \dots \dots (6a)$$

woraus sich ergibt

$$e_n = \frac{m g (v_1 + v_2)}{F v_1} \dots \dots \dots (7)$$

Hier bedeutet  $e_n$  die Ladung des Tröpfchens. Es erwies sich, daß einer jeden Änderung der Geschwindigkeit  $v_2$ , allgemein eine Änderung von  $e_n$  um ein und dieselbe positive oder negative Größe  $e$  entsprach. In einigen Fällen betrug die plötzliche Änderung der Ladung  $2e$ . Dieses zeigte, daß das Tröpfchen gleichzeitig von zwei gleichnamigen Ionen Besitz ergriff. Ein und dasselbe Tröpfchen konnte fünf bis sechs Stunden lang beobachtet werden, wobei sich auf ihm Hunderte von Ionen aus der Luft absetzten, deren Ionisation durch ein Radiumpräparat erzeugt wurde. Bemerkenswert ist, daß Millikan die Größe der Anfangsladung des Tröpfchens, die es durch Reibung im Pulverisator erhielt, messen konnte. Es möge  $e_n$  eben diese Anfangsladung bezeichnen. Derselben entsprachen bei einem der Tröpfchen die Geschwindigkeiten  $v_1 = 0,03842$  mm/sec und  $v_2 = 0,04196$  mm/sec, so daß die durch das Feld hervorgerufene Änderung der Geschwindigkeit  $v_1 + v_2 = 0,08038$  betrug. Es beträgt jedoch die durch ein Elektron hervorgerufene Änderung der Geschwindigkeit  $0,00891$  mm/sec. Es erweist sich, daß  $0,08038 : 9 = 0,00893$  ist, und daraus folgt, daß die anfängliche triboelektrische Ladung ihrer absoluten Größe nach genau neun Elementarladungen der Luftionen gleich war. Auf diese Weise ist zum erstenmal bewiesen worden, daß auch die Reibungselektrizität aus Elektronen besteht. Es sei bemerkt, daß hier der Ausdruck „Elektron“ so benutzt wird, wie es öfters in der englischen Literatur der Fall ist, d. h. wir verstehen darunter nicht nur eine negative, sondern auch eine positive Elementarladung. Im letzteren Falle bedeutet dies den Verlust eines negativen Elektrons seitens eines neutralen Teilchens. Wie es zu erwarten war, haben Millikans Versuche gezeigt, daß die Ladungen der negativen und positiven „Elektronen“ einander völlig gleich sind. Millikan hat auf Grund seiner Experimente erwiesen, daß der Widerstand, dem das Tröpfchen bei seiner Bewegung in der Luft begegnet, nicht von seiner Ladung abhängt, und daß die Gestalt des Tröpfchens weder von der Ladung noch von der Geschwindigkeit seiner Bewegung abhängt, d. h. daß die Ölkügelchen, deren Radius der Größenordnung  $0,002$  mm angehört, sich so verhalten, wie feste, unveränderliche Körper.

Wir wenden uns jetzt zu den endgültigen Versuchen von Millikan, die im Laufe von zwei Jahren (1914 bis 1916) durchgeführt und 1917 veröffentlicht wurden.

Im Bestreben, den höchsten Genauigkeitsgrad zu erreichen, ersetzte Millikan die Formeln (2) und (3) durch die genaueren

$$v_1 = \frac{2g a^2 (\sigma - \rho)}{9\eta} \dots \dots \dots (8)$$

$$m = \frac{4}{3} \pi a^3 (\sigma - \rho) \dots \dots \dots (9)$$

wo  $\rho$  die Dichte des Mediums bezeichnet. Man erhält in diesem Falle für (5), wenn man für  $\sigma$ ,  $\rho$  und  $\eta$  die Zahlenwerte nicht einsetzt,

$$e_n = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{9\eta}{2}\right)^{3/2} \left(\frac{1}{g(\sigma - \rho)}\right)^{1/2} \frac{(v_1 - v_2)v_1^{1/2}}{F} \dots \dots (10)$$

Die Änderung der Geschwindigkeit bei Einstellung des Feldes, d. h. die Größe  $v_1 + v_2$ , dient als Maß für die Ladung  $e_n$  des Tröpfchens. Man erhält die Elementarladung  $e_1$ , wenn man für  $v_1 + v_2$  den größten gemeinsamen Divisor  $(v_1 + v_2)_0$  aller Größen  $v_1 + v_2$ , sowie aller Größen  $v_1 - v_2$ , die sich im Augenblick ergeben, wo die Ladung des Körpers einer Änderung unterworfen ist (diese Änderung kann auch mehrere  $e$  betragen), einsetzt. Auf diese Weise wird

$$e_1 = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{9\eta}{2}\right)^{3/2} \left(\frac{1}{g(\sigma - \rho)}\right)^{1/2} \frac{(v_1 + v_2)_0 v_1^{1/2}}{F} \dots \dots (11)$$

Indem Millikan das  $e$  nach dieser Formel berechnete, sah er, daß  $e$  von der Größe der Ladung  $e_n$  unabhängig ist, jedoch erhielt er für Tröpfchen, die sich mit ungleichen Geschwindigkeiten bewegten, verschiedene  $e$ , und zwar waren sie um so größer, je geringer die Bewegungsgeschwindigkeit; so betrug z. B.  $e$  für ein Tröpfchen  $5,48 \cdot 10^{-10}$  und für ein anderes, dessen Geschwindigkeit fünfmal so groß war,  $5,144 \cdot 10^{-10}$ . Dieser Umstand ließ sich nur so erklären, daß die Stokessche Formel (8) auf Tröpfchen von so geringen Dimensionen sich nicht anwenden läßt. Außerdem schlug Millikan einigen seiner Mitarbeiter vor, neue experimentelle Messungen des inneren Reibungskoeffizienten  $\eta$  der Luft vorzunehmen. Die Messungen dauerten drei Jahre und wurden von L. Gilchrist, J. M. Rapp und mit der größten Genauigkeit von E. Harrington (1916) durchgeführt. Das Endresultat unter den betreffenden Versuchsbedingungen ( $23^0$ ) ergab

$$\eta = 0,000\ 182\ 26 \dots \dots \dots (12)$$

in den gebräuchlichen C G S-Einheiten (Bd. II).

Wir wenden uns der Stokesschen Formel zu, die man auf Grund von fünf Annahmen erhält. Es erübrigt sich, dieselben aufzuzählen, denn drei von ihnen waren bei den Versuchsbedingungen von Millikan zweifellos gerechtfertigt. Es blieben demnach zwei Annahmen:

1. das Medium kann als völlig homogen angesehen werden;
2. das Medium gleitet nicht längs der Oberfläche des sich bewegenden Körpers, d. h. der Gleitungskoeffizient ist gleich Null.

Es sei bemerkt, daß die Versuche von Millikans Mitarbeiter Arnold, die dieser mit dem Fall von winzigen Kügelchen der Roselegierung (Bd. III) in Wasser ausführte, gezeigt haben, daß die Stokesche Formel zweifellos zutrifft, wenn alle fünf Annahmen gerechtfertigt sind. Von den zwei angeführten Annahmen jedoch kann die erste nicht

bestehen, wenn der Abstand zwischen den Teilchen des Mediums den Dimensionen des bewegten Körpers nahe kommt, und dies war bei Millikans Versuchen der Fall. Es muß daher die Formel (8) korrigiert werden. Um festzustellen, bei welchen Fallgeschwindigkeiten  $v_1$  des Tröpfchens oder, was auf Grund von (8) dasselbe ist, bei welchen Halbmessern  $a$  die Abweichungen vom Stokesschen Gesetz beginnen sich bemerkbar zu machen, bestimmte Millikan die scheinbare Elementarladung, die wir nun mit  $e_1$  bezeichnen wollen, bei verschiedenen Geschwindigkeiten  $v_1$  der Tröpfchen, von  $v_1 = 0,5$  cm/sec bis  $0,001$  cm/sec. Es erwies sich, daß bei Geschwindigkeiten  $v_1$ , größer als  $0,1$  cm/sec, die Größe  $e_1$  fast völlig konstant bleibt. Bei einer weiteren Verringerung von  $v_1$  jedoch beginnt die Ladung  $e_1$  merkbar und bei  $v_1 < 0,05$  cm/sec sehr rasch zu wachsen. Bei  $v_1 = 0,005$  cm/sec ist  $e_1$   $1,5$  mal so groß wie bei hohen  $v_1$ . Dieses zeigt, siehe (11), daß bei kleinen Durchmessern  $a$  die Geschwindigkeit der fallenden Tröpfchen zu groß ist, was sich dadurch erklären läßt, daß sie zwischen den verhältnismäßig weit voneinander entfernten Gasteilchen sozusagen frei fallen. Millikan schließt daraus, daß der Formel (8) ein Glied beigefügt werden muß, eine Funktion von  $l/a$ , wo  $l$  die mittlere Weglänge (Bd. II) der Gasteilchen bedeutet. Wir erhalten an Stelle von (8)

$$v_1 = \frac{2 g a^2}{9 \eta} (\sigma - \rho) \left[ 1 + f\left(\frac{l}{a}\right) \right] \dots \dots \dots (12a)$$

Denken wir uns diese Funktion nach den Potenzen von  $l/a$  zerlegt und behalten wir lediglich das erste Glied. Wir haben dann

$$v_1 = \frac{2 g a^2}{9 \eta} (\sigma - \rho) \left( 1 + A \frac{l}{a} \right) \dots \dots \dots (13)$$

wo  $A$  ein konstanter Koeffizient ist. Durch eine Kombination von (13) und (7) müssen wir (11) erhalten, mit dem Unterschied jedoch, daß jede Geschwindigkeit in (11) durch den Ergänzungsfaktor geteilt ist, durch den sich (13) von (8) unterscheidet. Es folgt daraus, daß man die wahre Elementarladung  $e$  aus der scheinbaren  $e_1$ , die experimentell nach der Formel (11) berechnet wird, mit Hilfe der Gleichung

$$e = \frac{e_1}{\left( 1 + A \frac{l}{a} \right)^{3/2}} \dots \dots \dots (14)$$

erhält. Hier sind  $e_1$  und  $l$  bekannt, nur  $A$  und  $a$  müssen bestimmt werden. In den endgültigen Tabellen ersetzt Millikan  $l$  durch den Gasdruck  $p$  in Zentimeter Quecksilbersäule und setzt

$$\frac{b}{p a} = A \frac{l}{a} \dots \dots \dots (15)$$



wo  $b$  eine andere Konstante ist. Um den Radius  $a$  zu bestimmen, kann folgendermaßen verfahren werden. Formel (8) liefert einen Annäherungswert für  $a$ , worauf nach einer Methode, die später besprochen werden soll, auch  $A$  angenähert berechnet werden kann. Setzt man dieses  $A$  in (13) ein, so kann man  $a$  genauer bestimmen, worauf wieder  $A$  berechnet werden kann. Da nun das Ergänzungsglied in (13) sehr klein ist, so braucht diese Rechnung nicht mehr als zweimal wiederholt zu werden.

In Anbetracht dessen, daß die Dichte des Tröpfchens bekannt ist, läuft die Bestimmung des Halbmessers  $a$  auf eine Bestimmung des Gewichts  $mg$  des Tröpfchens hinaus. Millikan zeigt, daß die Methode der „suspendierten“ Tröpfchen das genaueste Verfahren zur Gewichtsbestimmung solcher mikroskopischen Tröpfchen liefert, wenn die Ladung  $e$  bereits bekannt ist. In der Tat ergibt die Formel (6a), die zweifellos vollkommen zutrifft und in der  $e_n = ne$  nach der erwähnten Methode bestimmt werden kann,

$$mg = Fe_n \frac{v_1}{v_1 + v_2} \dots \dots \dots (16)$$

Noch einfacher ist es, das Tröpfchen in Ruhe verharren zu lassen ( $v_2 = 0$ ). Dann ist

$$mg = Fe_n \dots \dots \dots (16a)$$

In diesem Falle stellt die ganze Apparatur sozusagen eine Wage dar, auf der das Gewicht  $mg$  des Tröpfchens durch die Kraft  $Fe_n$  gemessen wird. Die Genauigkeit dieser Bestimmung ist so groß, daß es möglich ist, ein Gewicht von der Größenordnung  $10^{-10}$  mg zu messen. Da bei der Bestimmung von  $a$  in (13) und (14) eine große Genauigkeit nicht erforderlich ist, so hat Millikan nach dem genannten Verfahren das Gewicht aller Tröpfchen gemessen und berechnete darauf den Radius  $a$ , wenn  $e$  mit einer gewissen, in diesem Falle genügenden Genauigkeit bekannt war. Übrigens kann  $a$  auch auf eine andere Art gefunden werden. Setzt man in (16) die Formel (9) ein und löst die Gleichung nach  $a$  auf, so erhält man

$$a = \sqrt[3]{\frac{3 Fe_n}{4 \pi g (\sigma - \rho)} \frac{v_1}{v_1 + v_2}} \dots \dots \dots (16b)$$

Nach dieser Formel wird die Größe  $a$  in (13) oder (14) bestimmt.

Um mit Hilfe der ursprünglichen Formel (14) oder der auf Grund von (15) abgeänderten von dem experimentell bestimmten  $e_1$  zum gesuchten  $e$  zu gelangen, muß man den Zahlenwert von  $A$  oder  $b$  kennen. Die Formeln (14) und (15) liefern uns

$$e_1^{2/3} = e^{2/3} \left(1 + A \frac{l}{a}\right) = e^{2/3} \left(1 + \frac{b}{pa}\right) \dots \dots \dots (17)$$

Trägt man auf der Abszissenachse die Werte für  $l:a$  oder  $\frac{1}{p a}$  auf, auf der Ordinatenachse dagegen die beobachteten Größen  $e_1^{3/2}$ , so muß man nach (17) eine Gerade erhalten. Die Ordinate ihres Schnittpunktes mit der Ordinatenachse bestimmt die Größe  $e^{2/3}$  und ihre Neigung zur Abszissenachse die Größen  $A$  oder  $b$ . Um in weiten Grenzen die Abszisse wechseln zu können, kann auf zweierlei Art verfahren werden: indem man erstens Tröpfchen von beispielsweise einem Radius  $a$  wählt, und den Druck  $p$  (die mittlere Weglänge  $l$ ) ändert, oder zweitens, indem man bei unverändertem  $p$  Tröpfchen von ganz verschiedenen Größen beobachtet. In den endgültigen, an 58 Tröpfchen ausgeführten Messungen wurden die Größen  $l:a$  oder  $1:pa$  bis aufs 30fache geändert; der Druck  $p$  bis aufs 17fache (von 4,46 cm bis zu 76,27 cm Quecksilbersäule); der Durchmesser  $a$  bis aufs 12fache (von  $4,69 \cdot 10^{-5}$  bis  $58,56 \cdot 10^{-5}$  cm). Die Versuche führten zu folgenden Resultaten:

1. Gleichen  $l:a$  oder  $1:pa$  entsprach stets ein und dieselbe Ordinate  $e_1^{2/3}$ , so weit man auch den Druck und die Größe der Tröpfchen änderte.
2. Sämtliche Punkte lagen mit erstaunlicher Genauigkeit auf einer geraden Linie. Dieses zeigt, daß die an der Stokesschen Formel vorgenommene Korrektur die Frage nach der tatsächlichen Konstanz der Größen  $A$  oder  $b$  völlig erschöpft. Daher berührt Millikan auch nicht die zweite der angeführten möglichen Ursachen für die Inkonstanz der zu messenden Größe  $e_1$ .
3. Der Widerstand des Mediums hängt nicht von der Ladung  $e_n$  des Tröpfchens ab. Zwei Tröpfchen, bei denen  $n$  für das eine zwischen 2 und 6, für das andere dagegen zwischen 117 und 136 verändert wurde, während  $l:a$  für beide fast gleich war, ergaben Punkte, die ganz genau auf ein und derselben Geraden lagen.
4. Die Dichte der Tröpfchen ist von ihren Dimensionen unabhängig. Man ersieht dies daraus, daß Tröpfchen von allen Größen Punkte auf ein und derselben Geraden lieferten. Man erhält als Endzahl

$$e = (4,774 \pm 0,005) \cdot 10^{-10} \text{ el.-st.} = 1,592 \cdot 10^{-20} \text{ el.-magn. Einh.} \quad (18)$$

Daraus ergibt (1) für die Avogadrozahl

$$N = (6,062 \pm 0,006) \cdot 10^{23} \quad \dots \quad (18a)$$

Weiterhin ergab sich, daß  $A = 0,863$  und  $b = 0,000\ 617$  sind.

Fig. 1 zeigt uns die endgültige Form des Apparats, dessen sich Millikan bei seinen Forschungen bediente. Es sind  $M$  und  $N$  die beiden Kondensatorplatten (22 cm im Durchmesser), in einem Abstand von

14,9174 mm voneinander. Ihre Oberflächen sind sorgfältig poliert. *A* ist der Pulverisator, der die Flüssigkeit in die Kammer *D* durch Zerstäubung einführt, von wo dann einzelne Tröpfchen durch die kleine Öffnung *p* in

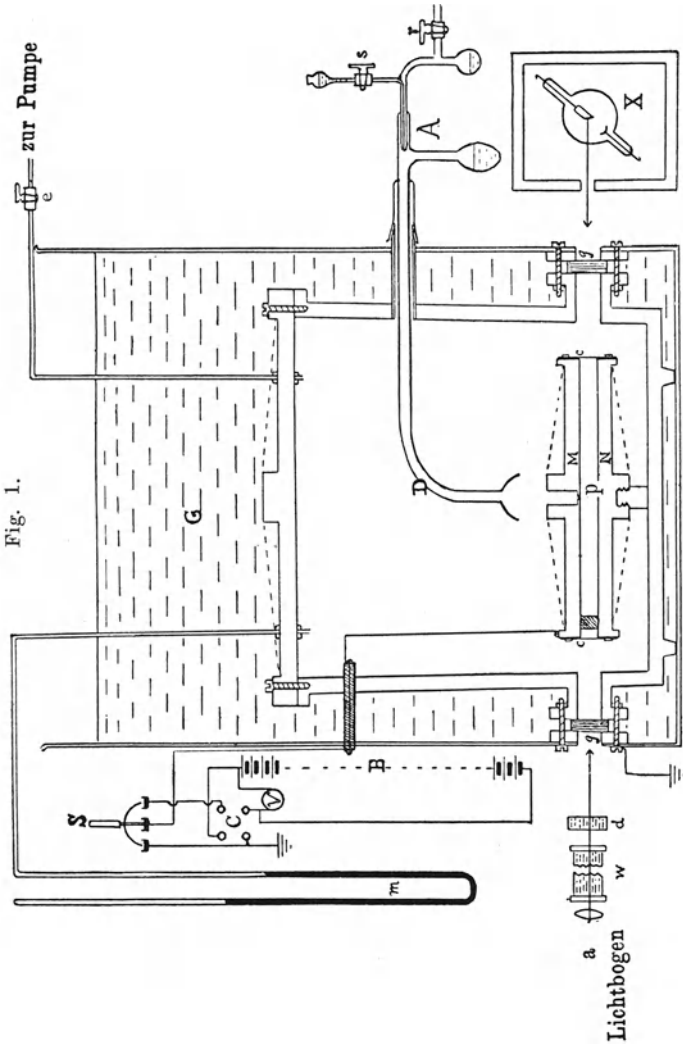


Fig. 1.

den Raum zwischen *M* und *N* gelangen. Man beobachtet sie in einer Richtung, die mit der Linie *Xpa* einen Winkel von  $28^\circ$  bildet. *X* ist eine Röntgenröhre, deren Strahlen durch die Glasplatte *g* dringen und die Luft im Kondensator ionisieren. In *a* befindet sich ein Lichtbogen. Seine Strahlen werden durch eine 80 cm lange Wassersäule *w* und durch

eine Schicht Chlorkupferlösung hindurchgelassen, damit die Erwärmung der Luft im Kondensator, die durch zur Beleuchtung der Tröpfchen dienende Strahlen erzeugt wird, nach Möglichkeit vernichtet werde.  $G$  ist ein mit Öl gefülltes Gefäß; es dient zur Erhaltung einer konstanten Temperatur im Innern des Apparats. Rechts oben sieht man eine Röhre, die zur Pumpe führt;  $m$  ist ein Quecksilbermanometer und  $B$  eine Batterie von 10 000 Volt, die zum Aufladen des Kondensators  $MN$  dient.

Millikan bestimmte die Größe  $A$  auch für Öltröpfchen in Wasserstoff ( $A = 0,811$ ) und für Quecksilbertropfen in Luft ( $A = 0,711$ ). Stimmt bei sehr kleinen  $a$  die Formel (13) nicht mehr, so kann sie durch eine kompliziertere ersetzt werden. Durch Multiplikation ergeben die Formeln (2) und (3)

$$m g = 6 \pi \eta a v \dots \dots \dots (19)$$

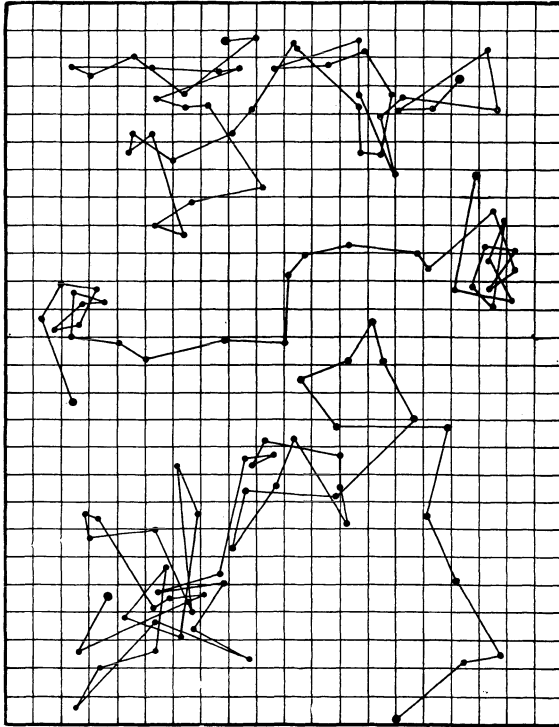
Für ganz kleine  $a$  gibt Millikan die empirische Formel

$$m g = 6 \pi \eta a v \left\{ 1 + \left( 0,874 + 0,34 e^{-1,54 \frac{a}{t}} \right) \frac{l}{a} \right\}^{-1} \quad (19a)$$

**§ 3. Die Bestimmung von  $e$  durch Beobachtung der Brownschen Bewegung.** Die Erscheinung, der man den Namen Brownsche Bewegung gab, ist im Jahre 1827 durch den englischen Botaniker R. Brown entdeckt worden. Derselbe bemerkte, daß ganz kleine feste oder flüssige Teilchen, in einer Flüssigkeit suspendiert, sich in einer beständigen, sozusagen zitternden Bewegung befinden. Ohne auf die weitere Geschichte dieser Frage einzugehen, wollen wir bemerken, daß die Beobachtungen vieler Forscher gezeigt haben, daß diese Bewegung ununterbrochen, daß sie ewig ist. Die Bewegungen der Teilchen, auch wenn ihr Abstand ganz gering ist, sind voneinander vollkommen unabhängig, so daß von irgendwelchen Strömungen in der Flüssigkeit selbst, d. h. von einem konvektionellen Charakter der Bewegung der Teilchen, keine Rede sein kann. Je kleiner die Teilchen, desto intensiver ihre Bewegungen. Man beobachtet diese Bewegung auch in Gasen. Der belgische Forscher Carbonelle hat wohl als erster den Gedanken ausgesprochen, daß die Bewegungen der Teilchen durch Stöße seitens der Moleküle des flüssigen oder gasförmigen Mediums, die dank der kinetischen Energie der Wärmebewegung dieser Moleküle entstehen, hervorgerufen werden. Die Arbeit Carbonelles ist im Jahre 1880 von seinem Mitarbeiter Thirion veröffentlicht worden. Allmählich wurde dieser Gedanke von allen Forschern angenommen, obwohl die Beweise für seine Richtigkeit erst nach 1905 erschienen, als A. Einstein die mathematische Theorie der Brownschen Bewegung lieferte und es auf diese Weise möglich wurde, durch Versuche und genaue Messungen die Gesetzmäßigkeiten zu prüfen, die von der Theorie vorhergesagt waren. Die Theorie beruhte auf der Hypothese

von der Wärmebewegung und den Stößen seitens der Moleküle des umgebenden Mediums. Die Versuche haben diese Voraussagen bestätigt, und weitere Forschungen ließen keinen Zweifeln Raum, daß die Brownsche Bewegung als der beste Beweis für die Richtigkeit der modernen molekular-kinetischen Weltanschauung gelten kann. Es sei bemerkt, daß auch M. Smoluchowski (in Krakau) eine Theorie dieser Bewegung gab, doch sind seine Schlußfolgerungen weniger streng

Fig. 2.



als die von A. Einstein. Übrigens fanden beide Forscher die gleichen Gesetzmäßigkeiten, und nur die Koeffizienten in ihren Endformeln weichen etwas voneinander ab.

Besonders bemerkenswert sind die experimentellen Forschungen von J. Perrin (1908 bis 1911). Wir begnügen uns mit der Fig. 2, die uns die aufeinanderfolgenden Lagen von drei verschiedenen Teilchen nach gleichen Zeitzwischenräumen (30 Sekunden) zeigt. Diese Lagen sind durch Gerade verbunden, die komplizierte gebrochene Linien bilden. Keineswegs sind aber damit die wahren Wege der Teilchen gezeichnet. In Wirklichkeit ist eine jede Gerade eine komplizierte gebrochene Linie

von etwa dem gleichen Charakter. Eine ausführliche Beschreibung der Geschichte der Brownschen Bewegung findet man in dem Buche von G. L. de Haas-Lorentz, „Die Brownsche Bewegung und einige verwandte Erscheinungen“, Braunschweig („Die Wissenschaft“, Bd. 52) 1913.

Wir gehen nun zu der Einsteinschen Formel über. Denken wir uns, wir hätten längere Zeit hindurch die Bewegung eines, oder noch besser vieler Teilchen beobachtet und ihre Lagen nach gleichen Zeitzwischenräumen  $\tau$ , aufgezeichnet, und hätten alle Geraden, die ihre Bahn bezeichnen, gemessen. Beispiele für solche Bahnen sehen wir in Fig. 2. Es mögen ferner  $\Delta x$  die Projektionen dieser Geraden auf eine beliebige Richtung, welche die Rolle der Koordinatenachse spielt, bezeichnen. Es bedeute  $\overline{\Delta x^2}$  den Mittelwert der Quadrate aller Größen  $\Delta x$ , deren Zahl wir als gewaltig groß annehmen. Es ist einleuchtend, daß in diesem Falle  $\overline{\Delta x^2}$  eine ganz bestimmte Größe sein muß, die lediglich von den Eigenschaften und dem Zustand des Mediums sowie der sich in ihm bewegenden Teilchen abhängt. Die Einsteinsche Formel sieht folgendermaßen aus:

$$\overline{\Delta x^2} = 2 \frac{RT}{NK} \tau \dots \dots \dots (20)$$

Bemerkt sei, daß die Formel von Smoluchowski sich von der Einsteinschen nur dadurch unterscheidet, daß in ihr statt 2 der Faktor  $\frac{64}{27}$  steht. Hier ist  $R$  die Gaskonstante für ein Gramm-Molekül, d. h.  $0,8315 \cdot 10^8$ ,  $T$  die absolute Temperatur,  $N$  die Avogadrozahl und  $K$  eine Größe, die vom inneren Reibungskoeffizienten  $\eta$  des Mediums und von den Dimensionen des sich in ihm bewegenden Teilchens abhängt. Bewegt sich das Teilchen unter Einwirkung der Kraft  $F$  mit der Geschwindigkeit  $v$ , so ist  $K$  der Koeffizient in der Formel  $F = Kv$ . Läßt sich die Stokesche Formel auf die beobachtete Bewegung anwenden, so haben wir analog zu (19), wo  $F$  an Stelle der Kraft  $mg$  tritt,  $F = 6\pi\eta av$ , und es ist deshalb

$$K = 6\pi\eta a \dots \dots \dots (20a)$$

wo  $a$  den Radius des kugelförmigen Teilchens bezeichnet. Setzen wir (20a) in (20) ein, so erhalten wir

$$\overline{\Delta x^2} = \frac{RT}{3N\pi\eta a} \tau \dots \dots \dots (20b)$$

In dieser Gestalt hat Einstein seine Formel zum erstenmal abgeleitet. Eine vereinfachte Ableitung gab Langevin (1908). In Anbetracht der Wichtigkeit der Formel (20b) für das Folgende sei diese Ableitung angeführt.

Auf Grund der allgemeinen kinetischen Theorie des Stoffes wissen wir, daß die mittlere kinetische Energie der Bewegung eines Mole-

küls  $3RT:2N$  beträgt. Betrachten wir die Bewegung nur in einer Richtung  $x$ , so haben wir

$$\frac{1}{2} m \left( \overline{\frac{dx}{dt}} \right)^2 = \frac{RT}{2N} \dots \dots \dots (21)$$

wo  $\left( \overline{\frac{dx}{dt}} \right)^2$  den Mittelwert des Quadrats der Molekülgeschwindigkeit bezeichnen soll. Diese Größe muß jedoch, wie die kinetische Theorie lehrt, auch dem mittleren Quadrat der Geschwindigkeit des Teilchens, das die Brownsche Bewegung ausführt, gleich sein, so daß  $x$  die veränderliche Koordinate dieses Teilchens bezeichnen wird. Diese Bewegung wird durch Stöße seitens der Moleküle des umgebenden Mediums hervorgerufen. Es möge  $X$  die Summe aller in Richtung  $x$  zu addierenden Stöße sein, denen das Teilchen im gegebenen Augenblick unterworfen ist. Wir setzen den Widerstand des Mediums proportional der Geschwindigkeit  $v = \frac{dx}{dt}$  und gleich  $Kv$ , wo  $K$  durch die Formel (20a) bestimmt wird.

An Stelle von (20a) könnte man auch die kompliziertere Formel

$$K = \frac{6\pi\eta a}{1 + A\frac{l}{a}} \dots \dots \dots (21a)$$

nehmen, deren Genauigkeit durch die bereits betrachteten Forschungen von Millikan bewiesen ist. Die Gleichung für die Bewegung des Teilchens nimmt nun die Gestalt an:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -K \frac{dx}{dt} + X \dots \dots \dots (22)$$

Da nun in unserer Aufgabe die Richtung, d. h. das Vorzeichen der Bewegungen, keine Rolle spielt, so setzen wir für  $x$  eine neue Variable  $x^2$ . Dazu multiplizieren wir (22) mit  $x$  und setzen

$$x \frac{d^2 x}{dt^2} = \frac{1}{2} \frac{d^2 (x^2)}{dt^2} - \left( \frac{dx}{dt} \right)^2.$$

Wir erhalten somit

$$\frac{m}{2} \frac{d^2 (x^2)}{dt^2} - m \left( \frac{dx}{dt} \right)^2 = -\frac{K}{2} \frac{d(x^2)}{dt} + xX \dots \dots (22a)$$

Denken wir uns, diese Gleichung sei für eine gewaltige Zahl von einander gleichen Teilchen aufgestellt. Wir addieren sie und nehmen den Mittelwert. Wir setzen

$$\frac{d(x^2)}{dt} = z \dots \dots \dots (22b)$$

An Stelle des zweiten Gliedes setzen wir (21) und ziehen in Betracht, daß der Mittelwert der Größen  $xX$  gleich Null ist, denn die Kraft  $X$  kann ebensooft die eine wie die entgegengesetzte Richtung haben. Wir erhalten damit für  $z$  die Gleichung

$$\frac{1}{2} m \frac{dz}{dt} - \frac{RT}{N} = -\frac{K}{2} z \dots \dots \dots (22c)$$

oder

$$\frac{dz}{z - \frac{2RT}{NK}} = -\frac{K}{m} dt.$$

Integriert man von  $t = 0$  bis  $t = \tau$ , so ergibt sich

$$z = \frac{2RT}{NK} + Ce^{-\frac{K}{m}\tau} \dots \dots \dots (22d)$$

Wird ein ausreichend großes  $\tau$  gewählt (von der Größenordnung 10 Sekunden), so kann das zweite Glied, wo  $C$  die Integrationskonstante bedeutet, vernachlässigt werden. In der Tat kann für  $K$  der Ausdruck (20a), in dem der Radius  $a$  nicht größer als  $10^{-4}$  cm sein darf, genommen werden, damit die Brownsche Bewegung überhaupt bemerkbar wird. Daraus erhält man, daß  $K:m$  eine Größe von der Ordnung  $10^5$  ist. Die Formeln (22b) und (22d) liefern jetzt

$$\frac{d(\overline{x^2})}{dt} = \frac{2RT}{NK}.$$

Ist  $\overline{\Delta x^2}$  die Änderung der Größe  $\overline{x^2}$  in der Zeit  $\tau$ , so wird

$$\overline{\Delta x^2} = \frac{2RT}{NK} \tau \dots \dots \dots (22e)$$

und dies ist eben die Einsteinsche Formel (20).

Die erste genaue Untersuchung der Brownschen Bewegung in Gasen wurde 1910 in Millikans Laboratorium von H. Fletcher begonnen und darauf von Millikan selbst fortgesetzt. Sie führte zu einer neuen Bestimmung der Größe  $Ne$ , und da das Resultat mit dem früher gefundenen sehr gut übereinstimmte, so war das die erste genaue Nachprüfung der Theorie der Brownschen Bewegung und folglich, wie man zu sagen berechtigt ist, eine endgültige Bestätigung der Richtigkeit der Grundlagen unserer molekular-kinetischen Weltanschauung. Auf sehr geschickte Weise haben die beiden Forscher die Resultate der Theorie der Brownschen Bewegung mit den Versuchsergebnissen, die in den § 1 und 2 beschrieben worden sind, kombiniert.

Wir fanden die Formel (7); setzen wir in ihr an Stelle von  $e$  die Größe  $e_n$ . Erinnert man sich dessen, was über die Größe  $K$  gesagt war,



siehe (20a), so sieht man, daß  $mg = Kv_1$  ist. Es kann daher (7) in folgender Gestalt geschrieben werden [siehe den Text vor der Formel (11)]:

$$e = \frac{K}{F} (v_1 + v_2)_0 \dots \dots \dots (23)$$

Nimmt man daraus  $K$  und setzt es in (20) ein, so erhält man

$$\overline{\Delta x^2} = \frac{2RT(v_1 + v_2)_0 \tau}{FNe} \dots \dots \dots (24)$$

Um die Notwendigkeit einer Berechnung aller  $(\Delta x)^2$  zu vermeiden, kann man ein mittleres  $\overline{\Delta x}$  aller absoluten Werte der Größen  $\Delta x$  einführen. In der kinetischen Theorie der Gase (Bd. II) ist auf einen Zusammenhang zwischen der mittleren arithmetischen Geschwindigkeit der Gasteilchen und der mittleren quadratischen, wenn die Geschwindigkeiten nach dem Maxwell'schen Gesetz verteilt sind, hingewiesen worden. Dasselbe Gesetz muß sich auch auf die Platzveränderungen  $\Delta x$  der Teilchen bei der Brownschen Bewegung beziehen. Der erwähnte Zusammenhang ergibt

$$\overline{\Delta x} = \sqrt{\frac{2}{\pi} \overline{\Delta x^2}}.$$

Setzt man hier (24) ein, so erhält man für  $\overline{\Delta x}$  einen Ausdruck, der seinerseits

$$Ne = \frac{4RT(v_1 + v_2)_0 \tau}{\pi F(\overline{\Delta x})^2} \dots \dots \dots (25)$$

liefert. Hier steht im Nenner das Quadrat des Mittelwertes aller  $\Delta x$ , während wir in (24) den Mittelwert der Quadrate aller  $\Delta x$  haben.

H. Fletcher hatte bereits mit seinen Beobachtungen begonnen, indem er die Größen  $\Delta x$  aller suspendierten Tröpfchen bestimmte. Er ging jedoch darauf zu folgender geistvollen, neuen Methode über. Im Okular des Fernrohrs, das für die Beobachtungen bestimmt ist, befindet sich eine Reihe horizontaler, voneinander gleich weit entfernter Fäden. Es möge  $\tau$  die Zeit bezeichnen, in welcher ein Teilchen von einem Faden zu einem beliebigen anderen gelangt, wenn keine Brownsche Bewegung vorhanden ist, und es sei  $d$  die Entfernung zwischen den Fäden. Ist Brownsche Bewegung vorhanden, so wird das Teilchen außer dem Wege  $d$  noch einen Weg  $\Delta x$  zurücklegen, den wir vorläufig als positiv in Richtung nach oben betrachten wollen. Daher wird das Teilchen um den Weg  $d$  in einer Zeit  $\tau + \Delta t$  sinken, wo  $\Delta t$  und  $\Delta x$  gleiche Vorzeichen haben. Ist  $\Delta x$  klein im Vergleich zu  $d$  (z. B.  $\Delta x = 0,1d$ ) und folglich  $\Delta t$  klein im Vergleich zu  $\tau$ , so kann man  $\Delta x = v_1 \Delta t$  setzen, wo  $v_1$  die lediglich von der Schwerkraft herrührende mittlere Geschwindigkeit ist. Beobachtet man geraume Zeit hindurch

die Fallzeit  $\tau + \Delta t$  eines Teilchens, so wird ihr Mittelwert gleich  $\tau$  sein. Indem wir diesen Mittelwert aus allen beobachteten Fallzeiten subtrahieren, wollen wir jetzt unter  $\Delta t$  die vom Vorzeichen unabhängige Abweichung der Fallzeit vom Mittelwert verstehen. In Kraft bleibt dann die Gleichung  $\Delta x = v_1 \Delta t$ , wo  $\Delta x$ , wie in (25), die vom Vorzeichen unabhängige Platzveränderung des Teilchens ist. Offenbar ist

$$(\overline{\Delta x})^2 = v_1^2 (\overline{\Delta t})^2 \dots \dots \dots (25a)$$

Jetzt liefert (25)

$$Ne = \frac{4RT(v_1 + v_2)_0 \tau}{\pi F v_1^3 (\overline{\Delta t})^2} \dots \dots \dots (26)$$

Fletcher hat 1911 neun Tröpfchen beobachtet und im ganzen 1735 Zeitwerte  $\Delta t$ . Er fand

$$Ne = 2,88 \cdot 10^{14} \text{ el.-st. Einh.,}$$

während die Elektrolyse  $2,896 \cdot 10^{14}$  el.-st. Einh. ergibt, siehe (1). Das Resultat ist glänzend.

**§ 4. Die Existenz von Subelektronen.** Sprechen wir von der Ladung  $e$  des Elektrons, so setzen wir voraus, daß sie als eine ganz bestimmte Größe tatsächlich existiert, d. h. daß alle Elektronen die gleiche Ladung besitzen. Dies bedeutet, daß die Größe  $e$  eine der sogenannten Weltkonstanten darstellt. Indessen rief diese Frage im Jahre 1909 Zweifel hervor, als in Wien die erste der diesbezüglichen Arbeiten von F. Ehrenhaft erschien, der die Behauptung aufstellte, es müßten auch solche Teilchen der negativen Elektrizität frei vorhanden sein, deren Ladung bedeutend, ja um ein Vielfaches kleiner ist, als jene Ladung  $e = 4,774 \cdot 10^{-10}$  el.-st. Einh., die auf Grund von Versuchen vieler Forscher, insbesondere derer von Millikan, siehe (18), als „die Elektronladung“ betrachtet wird, d. h. als die Ladung aller in der Welt vorhandenen freien Elektronen. Im Jahre 1909 begann der erbitterte „Streit um das Elektron“. Er dauert bereits 17 Jahre und bis jetzt kann nicht behauptet werden, daß er nach der einen oder der anderen Seite endgültig gelöst sei, d. h. daß alle Forscher sich für die eine der beiden möglichen Lösungen dieser Frage entschieden hätten. Die Sachlage ist einigermmaßen sonderbar. In diesen 17 Jahren sind zahlreiche Experimentaluntersuchungen und kritische Betrachtungen verschiedener Forscher veröffentlicht worden. Zieht man die Schlußbilanz, so kann man sagen, daß die überwiegende Mehrheit aller Forscher sich zur festen Ansicht bekennt, es gäbe außer den Elektronen, deren Ladung der im 1. Kapitel betrachteten Größe  $e$  gleich ist, keine selbständigen Elektrizitätsteilchen, deren Ladung kleiner als  $e$  wäre, d. h. keine Subelektronen. Eine kleine Gruppe von Forschern jedoch, die fast nur aus Ehrenhaft und seinen Schülern besteht, verteidigt mit erstaunlicher Zähigkeit die

Idee vom Vorhandensein von Subelektronen. Auf Schriften, in denen neues Versuchsmaterial, das zugunsten der einheitlichen Ladung  $e$  spricht, veröffentlicht und auf Fehlerquellen in Ehrenhaupts Beobachtungen hingewiesen wird, antworten dieser sowie seine Schüler mit neuen, zuweilen sehr umfangreichen Arbeiten von experimentellem oder rein polemischem Charakter und versuchen immer von neuem die Existenz von Subelektronen zu beweisen und die gegen sie gerichtete Kritik zu entkräften. Zuweilen gehen sie sogar gewissermaßen zum Angriff über und versuchen zu zeigen, daß die Existenz von Subelektronen auf Grund der experimentellen Arbeiten ihrer Gegner bewiesen werden kann. Wie gesagt, glauben heute wohl nur wenige an die Inkonstanz der Größe  $e$ . Immerhin muß eine jede neue Veröffentlichung der Wiener Forscher besonders auf Nichtspezialisten doch einen gewissen Eindruck machen. Es werden Zweifel hervorgerufen und Schwankungen, die bei einer sofort erscheinenden Widerlegung nicht immer völlig verschwinden. Die lange Dauer dieses Streites und die eminente Wichtigkeit der Frage zwingen uns, auf diese heikle Angelegenheit etwas näher einzugehen.

Wir sahen, auf welche Weise Millikan von der Beobachtung der Nebeloberfläche zur Beobachtung von einzelnen Tröpfchen überging. Das große Verdienst von Ehrenhaft besteht darin, daß er unabhängig von Millikan und auf einem gänzlich anderen Wege zur Beobachtung von einzelnen suspendierten Teilchen gelangte. Bereits 1907 veröffentlichte er interessante Beobachtungen der Brownschen Bewegung von Metallteilchen in Gasen, die er mit einem Ultramikroskop durchgeführt hatte. Als 1908 de Broglie nach derselben Methode die Bewegungen von Rauchteilchen erforscht und mit Hilfe eines elektrischen Feldes bewiesen hatte, daß sie Träger von Ladungen sind, brachte Ehrenhaft in der Kammer, in der sich die ultramikroskopischen Metallteilchen befanden, einen vertikalen Plattenkondensator an; bei seinen Beobachtungen bediente er sich eines Ultramikroskops. Für eine große Anzahl von Teilchen bestimmte er (1909) die Bewegung unter Einwirkung eines elektrischen Feldes und sodann, gleichfalls für eine große Anzahl von Teilchen, ihren freien Fall unter Einfluß der Schwerkraft. Nach diesen Beobachtungen berechnete er die Ladung eines Teilchens und fand, daß sie für ein Silber- und ein Zinkteilchen  $4,5$  bis  $4,7 \cdot 10^{-10}$  el.-st. Einh. beträgt, was mit den damals bekannten Zahlen und sogar der heute allgemein anerkannten Zahl  $4,774$  gut übereinstimmt. Der Nachteil der Methode besteht darin, daß zwei Arten von Messungen an verschiedenen Teilchen ausgeführt wurden und daß die Endzahl die mittlere Größe der Ladung von vielen Teilchen darstellt, und nicht das Resultat von Messungen der Ladung eines bestimmten Teilchens. Erst 1910 ging Ehrenhaft dazu über, die Wirkung eines Kondensatorfeldes und der Schwerkraft auf ein und dasselbe Teilchen zu beobachten. In dieser Arbeit erwähnt er die Forschungen Millikans,

dem die Priorität auf dem Gebiet dieser Frage gehört. Er stellte die Platten seines Kondensators gleichfalls horizontal auf und beobachtete Teilchen von Au, Pt und Ag. Der Radius  $a$  der Teilchen schwankte zwischen  $0,35$  und  $2,83 \cdot 10^{-5}$  cm. Auf diesen Teilchen fand er Ladungen, deren Größen in weiten Grenzen schwankten. So betragen die Ladungen auf Ag-Teilchen ( $a = 2,83$  bis  $0,60 \cdot 10^{-5}$  cm)  $26,6$  bis  $0,9 \cdot 10^{-10}$ , wobei es sich zeigte, daß die Ladung um so kleiner ist, je geringer die Dimensionen der Teilchen. Für alle Metalle werden die Ladungen kleiner als  $e = 4,77 \cdot 10^{-10}$ , d. h. er erhält Subelektronen, wenn der Radius  $a$  kleiner als etwa  $1,0 \cdot 12^{-5}$  cm wird. Es sei erwähnt, daß Ehrenhaft den Radius  $a$  nach der einfachen Stokesschen Formel berechnete. Im Jahre 1911 veröffentlichte er eine zweite Arbeit, in der er den Mittelwert für die Ladung eines Silberteilchens mit  $1,7 \cdot 10^{-10}$  und für die eines Goldteilchens mit  $1,0 \cdot 10^{-10}$  angibt, d. h. Größen, die bedeutend kleiner als  $e$  sind. Er schließt daraus, daß die Ladung eines Teilchens um so kleiner ist, je geringer sein Volumen, und daß man die kleinste aller möglichen Ladungen nur dann ermitteln kann, wenn man die winzigsten, im Ultramikroskop sichtbaren Teilchen erforscht. Es sei bemerkt, daß in Millikans Apparat zwar die Idee des Ultramikroskops verwirklicht war, daß er aber die Teilchen durch ein Fernrohr beobachtete, dessen geringe Vergrößerung ihm nicht die Möglichkeit gab, Teilchen von so winzigen Dimensionen zu beobachten, wie es Ehrenhaft konnte. Auch die Dimensionen der Apparate waren bei diesen beiden Forschern ganz verschiedene. Bei Millikan betrug, wie wir sahen, der Radius der Platten im Kondensator  $20$  cm, ihr Abstand voneinander  $1,6$  cm und die Bewegungsbahnen der Teilchen  $1$  cm. Bei Ehrenhaft entsprechen diesen Zahlen  $14$  mm,  $1,8$  mm und einige Zehntel Millimeter. Der Radius der Teilchen war bei Millikan nie kleiner als  $2,5 \cdot 10^{-5}$  cm.

Es sind daher die Grenzen, in denen diese Forscher ihre Beobachtungen durchführten, nicht gleich, sondern sie berühren sich nur. Ehrenhaft verneint nicht die Atomstruktur der Elektrizität, denn auch er beobachtete die Änderung der Ladung des Teilchens um gleiche Beträge, wenn es sich im ionisierten Gase befand, doch behauptet er, daß die Ladung des Elektrizitätsatoms von der Größenordnung  $0,1 \cdot 10^{-10}$  el.-st. Einh. sei.

Diese ersten Arbeiten von Ehrenhaft stießen bei Millikan auf Widerspruch. Letzterer vertrat den Standpunkt, daß es prinzipiell unzulässig sei, die betrachtete Methode auf so kleine Teilchen anzuwenden. Je kleiner das Teilchen, um so größer muß die Korrektur in der Stokeschen Formel sein. Ist aber der Radius  $a$  sehr klein, so läßt sich über die Art dieser Korrektur nichts Bestimmtes sagen; siehe Formel (12a). Außerdem muß der Einfluß der Brownschen Bewegung auf die Resultate einer unmittelbaren Beobachtung mit Verringerung der Dimensionen der

Teilchen wachsen. Andererseits macht Ehrenhaft Millikan den Vorwurf, daß letzterer an der Formel (13) eine Korrektur vornimmt, d. h. die Größe  $A$  einführt, diese aber künstlich so wählt, daß er für  $e$  die gewünschte Größe erhält. Dieser Vorwurf kann nicht als gerechtfertigt gelten. Die Art der Korrektur ist theoretisch begründet. Ohne dieselbe erhielte man statt  $e$  Größen  $e_1$ , die mit Verringerung der Dimensionen der Teilchen wachsen. Die ganze Frage läuft offenbar darauf hinaus, ob es möglich ist, einen solchen Zahlenwert für  $A$  zu wählen, daß alle Größen  $e_1$  untereinander gleich, d. h. von den Dimensionen der Teilchen unabhängig werden. Es zeigt sich, daß es wohl möglich ist, und damit ist allen Forderungen entsprochen, die man an eine rationell begründete und logisch aufgebaute Theorie in Verbindung mit einem vorsichtig und bedacht durchgeführten Versuch stellen kann. Auch in Millikans Versuchen kamen einzelne wenige Tröpfchen vor, die für  $e$  zu große oder zu kleine Werte ergaben. Doch erklärt Millikan diese seltenen Ausnahmen damit, daß jene Tröpfchen nicht aus reinem Öl bestanden, sondern daß an ihnen Stäubchen aus der Luft haften.

Wir erwähnten bereits, daß Ehrenhaft auch Beobachtungen in ionisierter Luft anstellte, wobei jedes Teilchen in gleichen Mengen Elektrizität gewann und verlor, die jedoch um so kleiner waren, je geringer die Dimensionen der Teilchen. Millikan weist darauf hin, daß es unmöglich sei anzunehmen, es befänden sich in ionisierter Luft gleichzeitig Ladungen von verschiedenen Größen, wobei jedes Teilchen sich gerade die Ladung wählt, die seinen Dimensionen entspricht.

Nachdem wir die ersten Arbeiten von Ehrenhaft betrachtet haben wenden wir uns den Forschungen einiger anderer Gelehrten zu. In Amerika führte J. Lee in Millikans Laboratorium Versuche an festen Schellackkugeln aus, wobei er  $e = 4,764 \cdot 10^{-10}$  el.-st. Einh. erhielt. In Wien beobachtete D. Konstantinowsky noch kleinere Tröpfchen als Ehrenhaft (bis zu  $a = 0,2 \cdot 10^{-5}$  cm), wobei er auf ihnen Ladungen fand, die 200 mal kleiner als  $e$  waren, was ihn dazu brachte, überhaupt an der Atomstruktur der Elektrizität zu zweifeln. Wichtiger sind jedoch die Versuche von unvoreingenommenen Persönlichkeiten. In Berlin führte Regener Untersuchungen nach der Methode von Ehrenhaft aus, d. h. mit Hilfe eines Ultramikroskops, wählte jedoch Tröpfchen von Öl und von einer Kalilösung. Er fand nur Ladungen, die entweder  $e = 4,86 \cdot 10^{-10}$  gleich waren, oder ein Vielfaches (bis zu vier) von ihm bildeten. Für Silberteilchen jedoch, die er nach der Ehrenhaft'schen Methode dadurch gewann, daß er aus einem zwischen Metallelektroden brennenden Lichtbogen die Luft herausaugte, konnte er keine einfachen Gesetzmäßigkeiten finden. Przi Bram untersuchte Teilchen eines Phosphornebels, E. Weiss Silberteilchen. Beide haben die von Millikan erzielten Resultate bestätigt. Dasselbe kann von Versuchen gesagt werden, die

A. F. Joffe bei Beobachtung des photoelektrischen Effektes auf kleinsten suspendierten Teilchen ausführte. Diese Arbeit soll späterhin besprochen werden.

In den Schriften dieser und auch anderer Forscher begegnet man Entgegnungen auf die Ehrenhaftsche Methode. Hierher gehört der Hinweis, daß die Teilchen, die er beobachtete, nicht kugelförmig waren. Die Schwierigkeiten verschwinden, wenn man ihnen geringe Dichte zumißt, indem man z. B. annimmt, sie bestünden aus Oxyd und besäßen unregelmäßige, fetzenartige Gestalt und poröse, schwammförmige Struktur. Darauf ließ Ehrenhaft den Lichtbogen in reinem Stickstoff brennen, indem er Elektroden aus Edelmetall benutzte. Außerdem stellte er umfangreiche Untersuchungen mit zerstäubtem Quecksilber an, wobei an verhältnismäßig großen Tropfen der metallische Charakter und kugelförmige Gestalt unmittelbar beobachtet werden konnten. Es besteht keine Veranlassung anzunehmen, dasselbe könne bei Teilchen von geringeren Dimensionen nicht mehr zutreffen. Doch auch in diesem Falle erhielt er die früheren Resultate. Um die Entgegnung, die sich auf den Einfluß der Brownschen Bewegung bezog, zu entkräften, führten Ehrenhaft und Konstantinowsky Beobachtungen aus, indem sie diese Bewegung in Betracht zogen. Dennoch erhielten sie bei sehr kleinen Tröpfchen für die Ladung Werte, die  $0,1 e$  erreichten. Es ist von Interesse, daß Ehrenhaft noch auf eine andere Art versucht hat, die Richtigkeit seiner Methode zur Ermittlung der Dimensionen der Teilchen zu bestätigen. Er beleuchtete Stäubchen und bestimmte unter Benutzung einer Formel von G. Mie ihre Dimensionen nach der Farbe der zerstreuten Strahlen. Dabei ergaben sich die gleichen Resultate, die man nach der mit einem bestimmten Korrektionsglied versehenen Stokesschen Formel findet, während die Formeln der Brownschen Bewegung für die Dimensionen der Teilchen zu große Werte liefern.

Wir verweilen nicht bei den Arbeiten, die Schidlof und seine Schüler Targonski u. a. in Genf ausführten und dabei die Resultate von Millikan bestätigten: Parankiewicz, eine Schülerin von Ehrenhaft, fand auf einigen Teilchen Ladungen von  $3 \cdot 10^{-3}$  el.-st. Einh., die  $\frac{1}{2000} e$  ausmachen. O. W. Silvey (1916), J. B. Derieux (1918), K. Wolter (1921), E. Radel (1920) und E. Schmid (1920) erhielten Resultate, die mit denen von Millikan übereinstimmten. Von Interesse ist es, daß E. Radel und E. Schmid nach der Ehrenhaftschen Methode verfahren, d. h. ein Ultramikroskop benutzten. Eine Kritik der Methode der Untersuchung der Färbung von zerstreutem Licht gab E. Norst. Die Frage nach der Dichte der Teilchen hat zu vielen Streitigkeiten Anlaß gegeben. Einige Forscher fanden für Metallteilchen erstaunlich kleine, zuweilen auch große Dichten, wie z. B.: 0,2 bis 8,5 für Pt (statt 21,4), 0,5 bis 4,0 für Selen (4,45), 4,8 für Gold usw.

Es ist uns natürlich nicht möglich gewesen, hier über alle Einzelheiten dieses endlosen Streites zu berichten. Es genüge die Bemerkung, daß eine der letzten diesbezüglichen Arbeiten von R. Bär (1922) veröffentlicht wurde. Seine sorgfältigen Forschungen führten ihn zu dem Resultat, daß es keine Ladungen gibt, die kleiner wären als  $e$ , und daß die geringe Dichte der Teilchen und die kleinen Werte, die man für Ladungen auf rechnerischen Wege erhält, sich dadurch erklären lassen, daß die Teilchen schwammförmige Struktur und unregelmäßige Gestalt besaßen. Jedoch bestreiten Th. Sexl (1924) und F. Wasser (1924) diese Folgerungen und bestätigen von neuem Ehrenhaupts Ableitungen. Einige Autoren weisen darauf hin, daß eine Schicht verdichteten Gases, wenn sie die Oberfläche der Teilchen bedeckt, eine scheinbare Verringerung ihrer Dichte hervorrufen kann. Es kann hier nur wiederholt werden, daß die Wiener Forscher sich keineswegs für geschlagen erklären. Im Jahre 1918 hat Ehrenhaft eine umfangreiche Zusammenfassung seiner Arbeiten veröffentlicht und alle diesbezüglichen Fragen allseitig beleuchtet.

**§ 5. Die spezifische Ladung des Elektrons.** Am Schlusse des Kapitels über das Elektron kehren wir nochmals zur Frage nach der spezifischen Ladung  $e:m$ , wo  $m$  die Masse des Elektrons bedeutet, zurück. Am Anfang des § 1 ist bereits auf die wichtigste Methode zur Bestimmung der Größe  $e:m$  hingewiesen worden, und es wurde die umfangreiche Monographie von A. Bestelmeyer erwähnt, in der alle 45 Bestimmungen, die überhaupt bis 1913 ausgeführt worden sind, betrachtet werden (der Aufsatz erschien 1919). Als den wahrscheinlichsten Wert gibt Bestelmeyer die Zahl

$$\frac{e}{m_0} = 1,76 \cdot 10^7 \text{ el.-magn.},$$

wobei er eine Fehlermöglichkeit von  $\pm 1$  Proz. zugibt. Hier ist  $m_0$  die Masse des ruhenden Elektrons. Wir lassen, wie üblich, das Minuszeichen fort, obwohl die Größe  $e:m_0$  ihrem Wesen nach offenbar negativ ist. Die Masse  $m$  des Elektrons hängt von seiner Geschwindigkeit  $v$  ab. Wir sahen (Bd. V), daß für diese Abhängigkeit zwei Funktionen in Vorschlag gebracht worden sind: die eine von H. A. Lorentz und A. Einstein, die andere von M. Abraham. Um den sich daraus entsponnenen Streit zu lösen, ist eine Reihe von experimentellen Forschungen ausgeführt worden, aus denen auch der Zahlenwert für die Größe  $e:m$  bei  $v = 0$ , d. h. die Größe  $e:m_0$  bestimmt werden konnte. Im Jahre 1914 ist eine neue, äußerst sorgfältig ausgeführte Arbeit von G. Neumann erschienen, und 1916 eine Ergänzung derselben von Cl. Schäfer. Als eines der Resultate ergab sich die Zahl

$$\frac{e}{m_0} = 1,765 \cdot 10^7 \text{ el.-magn.} \dots \dots \dots (27)$$

Darauf fand F. Paschen (1916) auf Grund von spektrometrischen Messungen, deren Theorie wir später kennenlernen werden,

$$\frac{e}{m_0} = 1,7649 \cdot 10^7 \text{ el.-magn.} \dots \dots \dots (27 \text{ a})$$

Jedoch hat L. Flamm (1917) Paschens Berechnungen einer Kritik unterworfen, führte einige Korrekturen ein und fand

$$\frac{e}{m_0} = (1,7686 \pm 0,0029) 10^7 \text{ el.-magn.} \dots \dots (27 \text{ b})$$

Seitdem kann als allgemein anerkannt die Zahl

$$\frac{e}{m_0} = 1,769 \cdot 10^7 \text{ el.-magn.} = 5,307 \cdot 10^{17} \text{ el.-st.} \quad (28)$$

gelten.

1923 erschien eine Arbeit von H. D. Babcock, der bei Erforschung des Zeemanschen Effekts (Bd. V) eine neue Bestimmung der Größe  $e:m_0$  gab. Die Theorie dieser Erscheinung führt zur Formel

$$\frac{e}{m_0} = \frac{4 \pi c' \Delta \lambda}{H \lambda^2} \dots \dots \dots (29)$$

wo  $H$  die Spannung des Magnetfeldes,  $\lambda$  die Wellenlänge der betrachteten Spektrallinie bedeuten,  $\Delta \lambda$  der Entfernung der Seitenlinie des normalen Triplettts von der Mittellage entspricht und mit  $c'$  die Lichtgeschwindigkeit im Medium, in welchem die Größen  $\lambda$  und  $\Delta \lambda$  gemessen werden, bezeichnet ist. Es sind bis zum Jahre 1913 von verschiedenen Forschern etwa neun Bestimmungen der Größe  $e:m_0$  auf Grund der Formel (29) durchgeführt worden. H. D. Babcock untersuchte hauptsächlich Chromlinien. Er fand

$$\frac{e}{m_0} = 1,761 \cdot 10^7 \text{ el.-magn.}$$

Nehmen wir für  $e$  die Millikansche Zahl  $4,774 \cdot 10^{-10}$  el.-st. Einh., so finden wir auf Grund von (28) für die Masse des ruhenden Elektrons

$$m_0 = 0,8996 \cdot 10^{-27} \text{ g} \dots \dots \dots (30)$$

und

$$\frac{m(H)}{m_0} = 1840 \dots \dots \dots (31)$$

wo  $m(H)$  die Masse des Wasserstoffatoms ist.

**Literatur.**

Zu § 1 und 2.

Townsend: Proc. Cambr. Phil. Soc. 9, 244, 345, 1898; Phil. Mag. (5) 45, 125, 469, 1898.

J. J. Thomson: Phil. Mag. (5) 46, 528, 1898; (6) 5, 354, 1903.



- C. T. R. Wilson: Proc. Cambr. Phil. Soc. **9**, 333, 392, 1898; Proc. R. Soc. **61**, 240, 1897.  
 H. A. Wilson: Phil. Mag. (6) **5**, 429, 1903.  
 R. A. Millikan: Phys. Rev. **26**, 198, 1908; Phil. Mag. **19**, 209, 1910. Phys. Rev. **30**, 560, 1909; **31**, 92, 1910; **32**, 349, 1911; **33**, 366, 1911; (2) **2**, 109, 1913; Phil. Mag. (6) **34**, 1, 1917; Phys. Zeitschr. 1910, S. 1097; 1911, S. 161; 1913, S. 736.

## Zu § 3.

- Rob. Brown: Phil. Mag. **4**, 161, 1828; Ann. d. Phys. u. Chem.  
 Thirion: Revue des quest. scientif., Löwen **7**, 5, 1880; **14**, 294, 1828.  
 A. Einstein: Ann. d. Phys. (4) **17**, 549, 1905; **19**, 371, 1906; **22**, 569, 1907.  
 M. Smoluchowski: Ann. d. Phys. (4) **21**, 756, 1906; Phys. Zeitschr. 1916, S. 557, 585.  
 J. Perrin: C. R. **146**, 967, 1908; **147**, 475, 530, 594, 1908; **152**, 1380, 1569, 1911; Ann. de chim. et de phys. (8) **18**, 5, 1909; deutsche Übersetzung, Dresden, J. Donau, 1910. Les atomes, mehrere Ausgaben; deutsche Übersetzung von Lottermoser, 1914.  
 Langevin: C. R. **146**, 530, 1908.  
 H. Fletcher: Phys. Rev. **33**, 81, 1911; Phys. Zeitschr. 1911, S. 202; Le Radium **8**, 279, 1911; Phys. Rev. (2) **4**, 442, 1914.  
 R. Millikan: Phys. Rev. (2) **1**, 218, 1913; Le Radium **10**, 15, 1913.

## Zu § 4.

- F. Ehrenhaft: Wien. Ber. **112**, 181, 1903; **114**, 1115, 1905; **116**, 1175, 1907; Wien. Anz. 1909, Nr. 7; Wien. Ber. **118**, 321, 1909; **119**, 815, 1910; **123**, 53, 1914; Phys. Zeitschr. 1904, S. 387; 1910, S. 619, 940; 1911, S. 94; 1914, S. 608, 952; 1915, S. 227, 952; 1917, S. 352; 1920, S. 675, 759; Ann. d. Phys. (4) **44**, 657, 1914; **56**, 1—80, 1918.  
 D. Konstantinowsky: Ann. d. Phys. (4) **46**, 261, 1914; **48**, 57, 1915; **49**, 881, 1916; Die Naturwissensch. 1918, S. 429, 448, 473, 488; Phys. Zeitschr. 1915, S. 369.  
 J. Parankiewicz: Phys. Zeitschr. 1917, S. 567; 1918, S. 280; Ann. d. Phys. (4) **53**, 551, 1917; **57**, 489, 1918; Wien. Ber. **126**, 1249, 1917.  
 K. Przibram: Wien. Ber. **121**, 949, 1912; **122**, 1895, 1913; Phys. Zeitschr. 1912, S. 106.  
 A. Joffé: Sitzungsber. bayr. Akad., Februar 1913.  
 E. Regener: Phys. Zeitschr. 1911, S. 133, 263; Berl. Ber. 1909, S. 948; 1920, S. 632.  
 E. Meyer und W. Gerlach: Ann. d. Phys. (4) **45**, 177, 1914; **47**, 227, 1915; Arch. de Gen. **35**, 398, 1913.  
 G. Mie: Ann. d. Phys. (4) **25**, 377, 1908.  
 F. Zerner: Phys. Zeitschr. 1915, S. 10; 1916, S. 165; 1919, S. 546.  
 W. König: Die Naturwissensch. 1917, S. 373.  
 De Broglie: C. R. **144**, 1338, 1907; **146**, 624, 1010, 1908; **148**, 1316, 1909.  
 C. F. Eyring: Phys. Rev. (2) **5**, 412, 1915.  
 E. Weiss: Wien. Ber. **120**, 1021, 1911; Phys. Zeitschr. 1911, S. 630.  
 R. Millikan und H. Fletcher: Phys. Zeitschr. 1911, S. 161; Phys. Rev. **32**, 394, 1911; (2), 117, 198, 1919.  
 H. Fletcher: Phys. Rev. **33**, 107, 1911; Le Radium **8**, 279, 1911; Phys. Zeitschr. 1915, S. 316.

- R. Pohl: Jahrb. d. Rad. u. Elektroton. **8**, 131, 1911.  
Schidlof et Karpowicz: C. R. **158**, 279, 1912, 1914; Arch. de Gen. **41**,  
Februar 1916.  
R. Millikan: Ann. d. Phys. **50**, 730, 1916; Phys. Zeitschr. 1910, S. 1097.  
A. Targonski: Arch. de Gen. **41**, 181, 269, 357, 1916.  
A. Schidlof: Arch. de Gen. **43**, März 1917; **45**, März 1918; Phys. Zeitschr. 1916,  
S. 376.  
F. Ehrenhaft und D. Konstantinowsky: Ann. d. Phys. (4) **63**, 58, 199, 1919;  
779, 1920.  
E. Norst: Verh. d. D. Phys. Ges. 1920, S. 68.  
E. Schmid: Wien. Ber. **129**, 813, 1920; Zeitschr. f. Phys. **5**, 27, 1921.  
R. Bär: Ann. d. Phys. **57**, 161, 1918; **59**, 393, 1919; **67**, 157, 1922; Phys.  
Zeitschr. 1918, S. 373; Die Naturwissensch. 1922, S. 322, 344.  
R. Millikan: Das Elektron, S. 149—168, 1922.  
R. Bär und F. Luchsinger: Phys. Zeitschr. 1921, S. 225.  
O. W. Silvey: Phys. Zeitschr. **17**, 43, 1916.  
A. Schidlof und J. Murzinowska: C. R. **156**, 304, 1913.  
E. Radel: Zeitschr. f. Phys. **3**, 63, 1920.  
K. Wolter: ebenda **6**, 331, 1921.  
A. Schidlof und A. Targonski: Phys. Zeitschr. 1916, S. 376.  
J. B. Derieux: Phys. Rev. (2) **11**, 203, 1918.  
R. Fürth: Ann. d. Phys. **63**, 521, 1919.  
Th. Sexl: Zeitschr. f. Phys. **16**, 34, 1923; **26**, 371, 1924; Sitzungsber. Wien. Akad.  
**132**, 139, 1923.  
E. Wasser: Zeitschr. f. Phys. **27**, 203, 226, 1924.

## Zu § 5.

- G. Neumann: Ann. d. Phys. (4) **45**, 529, 1914.  
Cl. Schaefer: ebenda (4) **49**, 943, 1916.  
F. Paschen: ebenda (4) **50**, 901, 1916.  
L. Flamm: Phys. Zeitschr. 1917, S. 515.  
H. D. Babcock: Astrophys. Journ. **58**, 149, 1923.

## Zweites Kapitel.

### Die Lehre von den Quanten.

**§ 1. Die Entstehung der Quantenlehre.** Im Kapitel „Die Thermodynamik der Strahlungsenergie“ (Bd. V) ist nicht nur die Entstehungsgeschichte der Quantenlehre, sondern auch eine ganze Reihe von Anwendungen dieser Theorie auf verschiedene physikalische Erscheinungen ausführlich betrachtet worden. Allein der Ausdruck „Quantum“ wurde in diesem Kapitel nicht gebraucht, da er sich erst später allgemein eingebürgert hat. Man könnte sich mit dem einfachen Hinweis begnügen, daß dies die Größe

$$\varepsilon = h \nu \text{ Erg} \dots \dots \dots (1)$$

ist, die in jenem Kapitel eine so große Rolle spielt und den Namen Quantum oder, genauer gesagt, Quantum der Strahlungsenergie erhielt. Hier stellt  $\varepsilon$ , d. h. das Quantum, das Elementarquantum, eine Art Atom der monochromatischen Strahlungsenergie dar und  $\nu$  die für diese Energie charakteristische Schwingungsfrequenz. Die sogenannte Plancksche Konstante  $h$  ist äquidimensional der in der Mechanik mit „actio“ bezeichneten Größe, und zwar hat sie die Dimension Energie mal Zeit, während  $\nu$  die Dimension  $(\text{Zeit})^{-1}$  besitzt. Es ist daher die Dimension der Größe  $h$

$$[h] = \frac{ML^2}{T} \dots \dots \dots (2)$$

Im CGS-System wird  $\varepsilon$  in Erg ausgedrückt,  $h$  in Erg-Sekunden und  $\nu$  ist die Anzahl der Schwingungen pro Sekunde. Wir werden sehen, daß heute die Zahl

$$h = 6,54 \cdot 10^{-27} \text{ Erg-sec} \dots \dots \dots (3)$$

für die wahrscheinlichste gilt. Die Größe  $h$  kann als Elementarquantum der Wirkung angesehen werden; man nennt sie zuweilen Wirkungsquantum. Es sei noch auf eine Größe hingewiesen, die  $h$  äquidimensional ist. Nehmen wir an, ein materieller Punkt von der Masse  $m$  bewege sich mit einer Geschwindigkeit  $v$ . Es sei  $O$  ein beliebiger, unbeweglicher, gegebener Punkt und  $a$  die Länge der Senkrechten, die in einem gegebenen Augenblick aus  $O$  auf die Richtung der

Geschwindigkeit  $v$  gefällt wird. Wir wissen, daß  $mv$  das Bewegungsquantum (Bd. I) genannt wird. Das Produkt  $mv a$  wird als das Moment des Bewegungsquantums, bezogen auf den Punkt  $O$ , bezeichnet. Da nun  $v$  von der Dimension  $LT^{-1}$  ist, so ersieht man sofort, daß die Dimension

$$[mva] = \frac{ML^2}{T} = [h] \dots \dots \dots (4)$$

die gleiche ist wie die von  $h$ . In der Folge werden wir eine Verallgemeinerung der Formel (4) kennenlernen.

In Anbetracht des umfangreichen Materials, das jenes genannte Kapitel enthält, könnten wir uns, wie gesagt, mit diesen Zeilen begnügen. Es wird jedoch richtiger sein, wenn auch in elementarer, gedrängter Weise, daran zu erinnern, wie Planck zur Entdeckung der Größe  $h$  gelangte, einer Entdeckung, die in fast allen Abschnitten der Physik tiefgreifende Umwälzungen bedingte und heute auf dem Wege ist, die ganze Theorie der Strahlungsenergie, als einer sich ausbreitenden Schwingungsbewegung, zu vernichten.

Plancks theoretische Untersuchungen der Strahlung des absolut schwarzen Körpers (Bd. II) begannen 1896 und führten 1900 zur Entdeckung der Größe  $h$ . Das Ziel der Untersuchungen war die Ermittlung jener Funktion  $E(\lambda, T)$  der Wellenlänge  $\lambda$  und der absoluten Temperatur  $T$ , welche die Energieverteilung im Spektrum eines schwarzen Körpers bestimmt. Planck setzte voraus, daß die Strahlung in bestimmten Punkten des Körpers stattfindet, in denen irgend eine Bewegung vor sich geht, die im umgebenden Raume eine elektromagnetische Störung hervorruft. Er nahm an, daß in diesen Punkten Elektronen schwingende Bewegungen ausführen. Es muß unterstrichen werden, daß der Charakter der Bewegung in den strahlenden Mittelpunkten, wie es sich später erwies, für die weiteren theoretischen Ableitungen ohne Bedeutung ist. Einen solchen Mittelpunkt bezeichnet man mit den Namen Oszillator, Vibrator oder Radiator. Angenommen, es werden in ihm  $\nu$  Schwingungen ausgeführt, und daß er infolgedessen Strahlen von derselben Frequenz und einer Wellenlänge  $\lambda$  aussendet. Der Oszillator sendet die Strahlungsenergie auf Kosten der Energie seiner Schwingungsbewegungen aus, und erhält diese letztere keine frische Energiezufuhr, so muß sie sich erschöpfen und die Bewegung des Oszillators aufhören. In diesem Falle ist seine ganze Energie in elektromagnetische Strahlungsenergie übergegangen. Jedoch ist eine Energiezufuhr zum Oszillator stets vorhanden, wenn sich im Innern des gegebenen Körpers, wie wir annahmen, eine gewaltige Menge von gleichen Oszillatoren (von der gleichen Frequenz  $\nu$ ) befindet. Dann ist der ganze Raum zwischen den Atomen angefüllt mit Strahlungs-

energie von der Frequenz  $\nu$ , die sich von allen Seiten auf diese Oszillatoren ergießt und von ihnen absorbiert wird. Wir haben hier einfache Resonanz vor uns, wobei jeder Oszillator gleichzeitig die Rolle eines Resonators spielt, der durch die sich auf ihn ergießenden elektromagnetischen Schwingungen selbst in Schwingung versetzt wird. Offenbar muß sich allmählich unter allen Oszillatoren und Resonatoren ein solcher Gleichgewichtszustand einstellen, bei dem ihr gesamter Energievorrat sich mit der Zeit nicht ändert, vorausgesetzt natürlich, daß der physikalische Zustand des Körpers selbst unverändert bleibt. In einem beliebigen Zeitintervall senden sie alle zusammen ebensoviel Strahlungsenergie von der Frequenz  $\nu$  aus, wie sie diese gleichzeitig absorbieren. Nehmen wir ferner an, daß der betrachtete Körper Oszillatoren von allen möglichen Frequenzen  $\nu$  besitzt, wobei in jeder Oszillatorengruppe, deren Frequenzen zwischen  $\nu$  und  $\nu + \Delta\nu$  liegen, ihre Zahl sehr groß ist. Es erweist sich, daß bei stabilem Gleichgewicht (maximaler Entropie) alle Oszillatorengruppen die gleiche Temperatur besitzen und die ausgesandte Strahlungsenergie gerade der schwarzen Strahlung  $E(\lambda, T)$  entspricht. Es ist also  $E(\lambda, T) \Delta\lambda$  die Energie, die in der Zeiteinheit von derjenigen Gruppe ausgesandt wird, deren Schwingungsfrequenz zwischen  $\lambda$  und  $\lambda + \Delta\lambda$  liegt. Hier hängen  $\lambda$  und  $\nu$  durch die Gleichung  $\lambda\nu = c$  zusammen, wo  $c$  die Lichtgeschwindigkeit im Medium ist, in dem die Wellenlänge  $\lambda$  gemessen wird.

Es bedeute  $N$  die Anzahl der Oszillatoren in der betrachteten Gruppe und  $J$  ihre Gesamtenergie; hat sich Gleichgewicht eingestellt, so ändert sich diese Größe nicht mehr. Die Energie  $U$  eines beliebigen Oszillators ist eine Größe, die sich in Abhängigkeit von der zufälligen Intensität der sich auf ihn ergießenden Strahlungsenergie ununterbrochen ändert. Bald wächst sie, bald nimmt sie ab, je nachdem, was gerade zufällig größer ist, die Strahlung oder die Absorption. Doch ist die mittlere Energie  $U$  eines Oszillators für ein größeres Zeitintervall eine ganz bestimmte Größe, die  $J:N$  beträgt. Dieselbe Größe ist der mittleren Energie aller Oszillatoren der Gruppe in einem beliebigen Zeitpunkt gleich. Sie stellt eine Funktion von  $\lambda$  und  $T$  dar, und das bedeutet, daß sie für verschiedene Gruppen von Oszillatoren verschieden ist und von der Temperatur abhängt. Planck hat vor allem die wichtige Formel

$$E(\lambda, T) = 2\pi \frac{\nu^3}{c^3} U \cdot \dots \cdot \dots \cdot \dots \quad (5)$$

abgeleitet, wo  $c$  die Lichtgeschwindigkeit ist. Es muß nur noch  $U$  gefunden werden. Zu diesem Zwecke nahm Planck zuerst an, daß die Energie eines jeden Oszillators mit der Zeit alle möglichen Werte in Abhängigkeit von der bereits erwähnten zufälligen Umgebung annehmen

kann. Indem jedoch Planck von dieser so natürlichen und man sollte meinen zweifellos zutreffenden Annahme ausging, fand er für  $E(\lambda, T)$  eine solche Formel, die vom Versuch nicht bestätigt wird, d. h. der experimentell ermittelten Verteilung der Energie längs dem Spektrum der schwarzen Strahlung nicht entspricht.

Da kam Planck eine unwahrscheinlich kühne Idee, und „in diesem Augenblick drehte er mit gewaltigem Griff das Steuerrad des Schiffes, welches wir Physik nennen, und siehe da, das Schiff fuhr weiter in neuer Richtung durch ein in seiner Geschichte beispiellos dastehendes Gebiet, wo helle Sonne und dichter Nebel durcheinander gemischt sind, und bis jetzt kann man nicht erkennen, wohin der Kurs führt und wann der Nebel sich zerstreuen wird“ (Die Evolution des Geistes der Physik 1873—1923, Braunschweig 1925, S. 145—146). Diese Idee besteht in folgendem: Planck nahm an, daß der Oszillator nicht eine beliebige Energie  $U$  besitzen kann, sondern daß  $U$  stets einem ganzen Vielfachen von einem gewissen ganz bestimmten sogenannten Elementarquantum oder einem Energieatom gleich sein muß, dessen Größe jedoch von der Gruppe der Oszillatoren, d. h. von der Frequenz  $\nu$  abhängt. Wir wollen sie mit  $\epsilon$  bezeichnen. Dann kann  $U$  lediglich die Werte

$$U = 0, \epsilon, 2\epsilon, 3\epsilon, 4\epsilon \dots n\epsilon \dots \dots \dots (6)$$

besitzen, wo  $n$  eine ganze Zahl ist. Wie bereits erwähnt, nennt man die Größe  $\epsilon$  das Quantum der Strahlungsenergie. Die Zahl der Energiequanten eines Oszillators kann nur eine ganze sein. Daraus folgt, daß der Oszillator Strahlungsenergie in ununterbrochenem Strom weder aussenden noch absorbieren kann, sondern daß die Aussendung und die Absorption von Energie in ganzen Quanten vor sich geht; die Energie  $U$  des Oszillators ändert sich sprungweise. In der Folge hat Planck seine Idee abgeändert und machte nun die Annahme, der Oszillator sende zwar die Strahlungsenergie in Quanten aus, absorbiere sie jedoch in ununterbrochenem Strom. Vieles spricht für, aber auch wider diesen Gedanken. Der Streit dauert noch fort, besonders in Verbindung mit der Frage nach der Nullenergie (Bd. III, das Kapitel von der Wärmekapazität, und Bd. V). Das Übergewicht hat scheinbar die ursprüngliche Hypothese, an die wir uns auch halten wollen. In § 2 werden wir auf diese Frage zurückkommen.

Der ganze Energievorrat einer gegebenen Oszillatorengruppe (bei gegebenem  $\nu$  oder  $\lambda$ ) besteht aus  $J : \epsilon$  Quanten, die zu einer jeden gegebenen Zeit zwischen den  $N$  Oszillatoren irgendwie verteilt sind, wobei sich jedoch diese Verteilung beständig ändert. Unter Benutzung der Wahrscheinlichkeitstheorie, der Formeln der Thermodynamik und des Gesetzes von der Verschiebung von Wien (Bd. II und V) gelang es

Planck zu beweisen, daß für verschiedene Oszillatorengruppen die Quanten proportional der Frequenz sind. Er bezeichnete den Proportionalitätsfaktor mit  $h$ , und dies ist die berühmte Plancksche Konstante, die Beherrscherin der modernen Physik; ihr Zahlenwert ist bereits angeführt worden, siehe (3). Auf diese Weise erhalten wir das Quantum  $\varepsilon = h\nu$ , siehe (1). Wir bringen eine Tabelle für die Größe der Quanten (in Erg) von Strahlen mit verschiedenen  $\lambda$ .

$\lambda$	$h\nu$ Erg	$\lambda$ Å	$h\nu$ Erg
3 km	$6,5 \cdot 10^{-22}$	5000	$3,92 \cdot 10^{-12}$
3 mm	$6,5 \cdot 10^{-16}$	1000	$1,96 \cdot 10^{-11}$
300 $\mu$	$6,5 \cdot 10^{-15}$	10	$1,96 \cdot 10^{-9}$
30 $\mu$	$6,5 \cdot 10^{-14}$	1	$1,96 \cdot 10^{-8}$
1 $\mu$	$1,96 \cdot 10^{-12}$	0,072	$2,72 \cdot 10^{-7}$

Das Quantum eines Strahles von der geringsten Wellenlänge ist  $43 \cdot 10^6$  mal größer, als das Quantum eines der äußersten infraroten Strahlen mit  $\lambda = 300 \mu$ . Von Interesse ist der Vergleich zwischen einem Quantum und der Energie  $i_0$  eines Moleküls bei  $0^\circ$ . Nach Millikan ist  $i_0 = 5,62 \cdot 10^{-14}$  Erg. Daraus folgt, daß das größte der angeführten Quanten die Energie von fünf Millionen Molekülen bei  $0^\circ$  besitzt und daß das Quantum eines infraroten Strahles von  $\lambda = 26 \mu$  der Energie eines Moleküls bei  $0^\circ$  gleich ist. Man überzeugt sich leicht, daß bei einer jeden Temperatur  $T$  die Energie  $i$  eines Moleküls und das Quantum  $\varepsilon_m = (h\nu)_m$  eines Strahles, der im Spektrum der schwarzen Strahlung die größte Energie besitzt, durch die Gleichung

$$\varepsilon_m = (h\nu)_m = 3,4 i \dots \dots \dots (7)$$

zusammenhängen.

Es besteht keine Veranlassung, bei dem weiteren Gang der Betrachtungen und Berechnungen zu verweilen, die Planck zu der endgültigen Formel für  $E(\lambda, T)$  geführt haben; darüber ist schon in Bd. V ausführlich berichtet worden. Wir bringen nur die Form dieser Gleichung:

$$E(\lambda, T) = \frac{1}{\lambda^5} \frac{c^2 h}{e^{-\frac{c h}{k T \lambda}} - 1} \dots \dots \dots (8)$$

oder verkürzt

$$E(\lambda, T) = \frac{c_1}{\lambda^5} \frac{1}{e^{-\frac{c_2}{\lambda T}} - 1} \dots \dots \dots (8a)$$

wo  $c_1 = c^2 h$  und

$$c_2 = \frac{c h}{k} \dots \dots \dots (8b)$$

ist. Hier sind  $c$  die Lichtgeschwindigkeit,  $k$  die Boltzmannsche Konstante, gleich  $R:N$ , wo  $R$  die Gaskonstante und  $N$  die Avogadrozahl bedeuten. Diese Formeln haben wir angeführt, da wir auch die Resultate einiger Arbeiten aus neuester Zeit später erwähnen werden.

Im Jahre 1919 veröffentlichten W. Nernst und Th. Wulf eine umfangreiche kritische Untersuchung aller experimentellen Arbeiten, die zur Kontrolle der Formel (8a) von den genannten Forschern, in vereinfachter Form

$$E(\lambda, T) = \frac{1}{\lambda^5} \frac{C}{e^x - 1} \dots \dots \dots (8c)$$

geschrieben, ausgeführt worden sind. Hier bedeuten  $C = c_1$  und  $x = c_2 \cdot \lambda T$ . Sie setzen  $c_2 = 14300$  und finden, daß (8c) durch eine empirische Korrektur zu der Formel

$$E(\lambda, T) = \frac{1}{\lambda^5} \frac{C}{e^x - 1} (1 + \alpha) \dots \dots \dots (9)$$

ergänzt werden muß, wo  $\alpha$  von  $x$ , d. h. bei gegebenem  $T$  von  $\lambda$  abhängt. Bei  $x = 0$  haben wir  $\alpha = 0$ ; darauf wächst  $\alpha$  und erreicht bei  $x = 2,5$  den größten Wert  $\alpha = 0,072$ . Nun nimmt  $\alpha$  langsam ab; bei  $x = 10$  haben wir  $\alpha = 0,022$  und erst bei  $x = 20$  wird  $\alpha = 0$ . Wir sehen, daß die von Nernst und Wulf eingeführte Korrektur ziemlich bedeutend ist, denn sie erreicht 7 Proz. des ganzen Wertes der Größe  $E(\lambda, T)$ ! Diese Arbeit bewog H. Rubens, unter Mitwirkung von G. Michel eine neue Prüfung der Planckschen Formel vorzunehmen, und zwar im Gebiet der großen Wellenlängen, wo Nernst die größten Abweichungen fand. Die Untersuchung wurde für acht Strahlen von  $\lambda = 4,002 - 4,990 - 6,992 - 8,944 - 12,04 - 16,05 - 22,3$  und  $51,8 \mu$  ausgeführt, dabei in weiten Temperaturintervallen; z. B. für  $\lambda = 4,002 \mu$  von  $T = 634$  bis  $1628^\circ$  und für die größten  $\lambda$  von  $T = 289$  bis  $1831^\circ$ . Das Resultat ergab eine glänzende Übereinstimmung der Versuchsergebnisse mit der Planckschen Formel (8a). Die Abweichungen übersteigen nicht 1 Proz., halten sich also in den Versuchsfehlergrenzen; sie fallen ohne System bald nach der einen, bald nach der anderen Seite. Eine Gesetzmäßigkeit kann in ihnen nicht erblickt werden. Als den wahrscheinlichsten Wert für  $c_2$  erhalten sie

$$c_2 = 14260 \dots \dots \dots (10)$$

**§ 2. Energiequanten und Wirkungsquanten. Die Nullenergie.**

Wie wir sahen, entstand die Idee von den Quanten bei Bearbeitung der Theorie einer bestimmten, recht speziellen Erscheinung, nämlich der Aussendung von Strahlungsenergie durch Oszillatoren, die sich in den Körpern befinden. Wie erwähnt, spielen die Struktur des Oszillators und die Bewegungen in ihm keine wesentliche Rolle, obwohl Planck selbst die



Annahme gemacht hatte, der Oszillator sei ein schwingendes Elektron. Vor allem können wir die Grundidee etwas verallgemeinern, indem wir sie von der Frage nach der Aussendung und der Absorption von Strahlungsenergie vollkommen trennen. Nehmen wir an, es gäbe solche Systeme, deren ganze Energie  $E$  (die kinetische und die potentielle) keine Werte besitzen kann, die eine kontinuierliche Reihe bilden, daß aber  $E$  einen von den Werten  $E_1, E_2, \dots, E_k, \dots$  haben muß, die wir in eine anwachsende Reihe ordnen.

$$E = E_1, E_2, E_3, \dots, E_k, \dots \quad (11)$$

Dazwischenliegende Größen sind unmöglich. Die Anzahl der möglichen Werte für die Energie lassen wir unbestimmt, theoretisch kann sie auch unendlich groß sein. Einem jeden  $E_k$  entspricht ein bestimmter Zustand des Systems, der von der relativen Lage seiner Teile, falls solche vorhanden sind, und von den in ihnen stattfindenden Bewegungen abhängt. Entsprechend den Energiewerten werden wir vom ersten, zweiten, dritten, ...,  $k$ -ten usw. Zustand des Systems sprechen. Der Übergang des Systems von irgend einem Zustand zu einem beliebigen anderen, z. B. aus dem  $k$ -ten in den  $i$ -ten, kann nur sprungweise geschehen, wobei sich die Energie des Systems gleichfalls sprungweise ändert. Bezeichnen wir die Änderung der Energie bei einem solchen Sprunge mit  $\Delta E$ . Dann ist

$$\Delta E = E_i - E_k \quad (12)$$

Ist  $i > k$ , so ist  $\Delta E > 0$  und der Übergang des Systems aus einem Zustand in einen anderen muß eine Energiezufuhr von außen im Gefolge haben oder sogar von dieser hervorgerufen sein. Ist jedoch  $i < k$ , so ist auch  $\Delta E < 0$  und die Zustandsänderung des Systems bedingt einen Energieverlust, wobei außerhalb des Systems eine äquivalente Energiemenge von derselben oder einer beliebigen anderen Art entsteht. Einen Spezialfall haben wir vor uns, wenn die Größen  $E_k$  eine arithmetische Reihe bilden und wir  $E_k = k\varepsilon$  setzen können. In diesem Falle ist

$$\Delta E = (i - k)\varepsilon \quad (12a)$$

Ein solcher Fall tritt ein, wenn das betrachtete System sich auf einen materiellen Punkt zurückführen läßt, der harmonische Schwingungen ausführt; seine Masse sei mit  $m$  bezeichnet. Ist der Punkt ein Elektron, so hat man es mit einem Planckschen Oszillator zu tun. Wir wollen die Bewegungsgleichung in der Gestalt

$$x = a \sin 2\pi \nu t \quad (13)$$

schreiben, wo  $a$  die Amplitude,  $\nu$  die Schwingungsfrequenz, bei  $T$  als Schwingungsperiode, gleich  $1:T$ , bedeuten. Die Geschwindigkeit  $v$  des Punktes beträgt

$$v = 2\pi \nu a \cos 2\pi \nu t.$$

Geht der Punkt durch das Zentrum hindurch, d. h. ist  $t = 0$ , so ist die Geschwindigkeit

$$v_0 = 2 \pi \nu a \dots \dots \dots (13 a)$$

Für die Energie  $E$  haben wir den allgemeinen Ausdruck

$$E = \frac{1}{2} m v_0^2 = 2 m \pi^2 \nu^2 a^2 \dots \dots \dots (13 b)$$

Angenommen, die Größe  $\nu$  sei gegeben und für das betrachtete System charakterisiert; sie beträgt (Bd. II)

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{c} \dots \dots \dots (13 c)$$

wo  $c$  der Koeffizient in der Formel für die auf die Masse  $m$  wirkende Kraft  $f = -c m x$  ist. Verschiedene mögliche Zustände des Systems können sich voneinander nur durch die Amplituden unterscheiden. Es möge  $a_k$  die Amplitude im  $k$ -ten möglichen Zustand sein, bei dem die Energie  $E_k$  gleich ist. Dann ergeben (13 b) und die Bedingung  $E_k = k \epsilon$ , die Planck für den Oszillator einführt,

$$E_k = 2 m \pi^2 \nu^2 a_k^2 = k \epsilon \dots \dots \dots (14)$$

Durch diese Gleichung wird die  $k$ -te mögliche Amplitude bestimmt. Jetzt nehmen wir an, es sei  $E = h \nu$ , wo  $h$  die Plancksche Konstante ist. Dann liefert (14)

$$2 m \pi^2 \nu a_k^2 = k h \dots \dots \dots (15)$$

und daraus

$$a_k^2 = \frac{h}{2 m \pi^2 \nu} k \dots \dots \dots (15 a)$$

$$E_k = k h \nu \dots \dots \dots (15 b)$$

Wir gehen zu den Wirkungsquanten über, deren Idee Planck kurz nach Einführung des Begriffes der Energiequanten aussprach. Wir wollen Plancks Idee an dem soeben betrachteten Beispiel einer schwingenden Masse  $m$ , d. h. eines Oszillators, erläutern. Der Koordinate  $x$  entspricht eine Bewegungsgröße oder, wie man diese Größe noch nennt, ein Impuls  $p$  (Bd. I), gleich

$$p = m \frac{dx}{dt} = m v = 2 \pi \nu m a \cos 2 \pi \nu t = b \cos 2 \pi \nu t \quad (16)$$

wo  $b = 2 \pi \nu m a$  der Impuls bei  $t = 0$  ist. Aus (13) und (16) erhält man

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{p^2}{b^2} = 1 \dots \dots \dots (17)$$

Der Zustand der Bewegung der schwingenden Masse  $m$  wird in einem jeden Zeitpunkt  $t$  durch die Größen  $x$  und  $p$  bestimmt. Nehmen wir auf

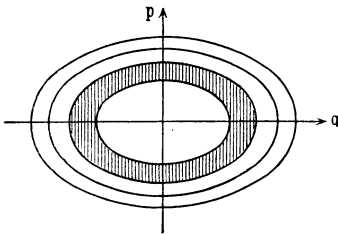
einer Fläche Descartesche Koordinaten und tragen auf ihnen die Größen  $x$  und  $p$  ab. Dann wird dem Zustand unseres Systems in einem Zeitpunkt  $t$  ein bestimmter Punkt auf der Fläche entsprechen. Er ändert seine Lage, wenn sich der Bewegungszustand oder die „Phase“ des Systems ändert. Wir wollen diesen Punkt mit dem Namen Phasenpunkt belegen; er bewegt sich auf der Phasenfläche. Hat  $m$  eine volle Schwingung ausgeführt, so nehmen  $x$  und  $p$  die früheren Werte an und der Phasenpunkt kehrt auf seinen alten Platz zurück. Daraus folgt, daß in diesem Falle der Phasenpunkt auf der Phasenfläche eine Phasenkurve beschreibt. Die Formel (17) zeigt, daß diese Kurve eine Ellipse darstellt. Die Fläche  $S$  derselben beträgt  $\pi a b$  oder, siehe (16) und (13 b),

$$S = \pi a b = 2 \pi^2 \nu m a^2 = \frac{E}{\nu} \dots \dots \dots (18)$$

Somit ist die Fläche  $S$  ein Maß für die Energie  $E$  einer schwingenden Masse  $m$ . Allen möglichen Energiewerten (bei konstantem  $\nu$ )  $E$  entspricht eine unendliche Zahl von einander ähnlichen (natürlich nicht mit gleichen Brennpunkten) Ellipsen, so daß das Verhältnis der Achsen, siehe (16),

$$\frac{b}{a} = 2 \pi \nu m \dots (18 a)$$

Fig. 3.



eine für alle Ellipsen gleiche Größe ist. In Fig. 3 ist eine Reihe von solchen Ellipsen abgebildet. Einer jeden entspricht ein bestimmter „Zustand“ des betrachteten einfachen Systems.

Plancks Idee nimmt nun folgende Form an: Nicht alle Ellipsen sind möglich, d. h. nicht jede entspricht einem möglichen Zustand des Systems. Möglich ist nur eine Reihe von bestimmten Ellipsen und als solche wollen wir die in Fig. 3 abgebildeten betrachten. Sie werden dadurch bestimmt, daß die Flächen der ringförmigen Figuren, die von zwei benachbarten Ellipsen begrenzt werden, einander und der Größe  $h$  gleich sein müssen. Es mögen  $S_1, S_2, \dots, S_k, \dots$  Flächen bedeuten, die von der ersten, zweiten usw. Ellipse begrenzt sind. Dann kann Plancks Idee, die den Charakter eines Axioms besitzt, in der Gestalt

$$S_k - S_{k-1} = h \dots \dots \dots (18 b)$$

ausgedrückt werden.

In dem hier betrachteten einfachen Falle ist die Fläche  $S_1$  der ersten Ellipse gleich  $h$  und wir haben

$$S_k = k h \dots \dots \dots (18 c)$$

Es ist jedoch  $S_k = \pi a_k b_k$ ; weiterhin ist, siehe (16),  $b_k = 2\pi \nu m a_k$  und folglich  $S = 2\pi^2 \nu m a_k^2$ . Jetzt ergibt die Bedingung (18c)

$$2\pi^2 \nu m a_k^2 = kh \dots \dots \dots (18d)$$

Daraus erhalten wir dieselben möglichen Amplituden (15a), die wir, von der Annahme ausgehend, die Energie sei  $E_k = k\varepsilon = kh\nu$ , gewannen. Es versteht sich von selbst, daß die allgemeine Formel (13b) für die kinetische Energie einer schwingenden Masse  $m$ , wenn aus (18d)  $a = a_k$  und  $E_k$  statt  $E$  eingesetzt wird, nun die Formel (15b), d. h.  $E_k = kh\nu$  ergibt.

Die Bedingung (18b) kann in der Gestalt

$$\iint dp dx = h \dots \dots \dots (19)$$

ausgedrückt werden, wo das Integral sich über die erwähnte ringförmige Fläche erstreckt. Integriert man bei konstantem  $x$  nach  $p$  und bezeichnet die Grenzwerte von  $p$  mit  $p_k$  und  $p_{k-1}$ , so geht (19) in

$$\int (p_k - p_{k-1}) dx = h \dots \dots \dots (19a)$$

über.

Die Bedingung (18c) liefert

$$\int p_k dx = kh \dots \dots \dots (19b)$$

Planck schließt, daß die Formel von der Gestalt (18b) oder (19b) für jedes mechanische periodische System, das nur einen Freiheitsgrad besitzt, gelten muß. In diesem Falle wird die im System stattfindende Bewegung durch eine Variable bestimmt, die eine Funktion der Zeit  $t$  darstellt; wir wollen sie mit  $q$  bezeichnen. In dem betrachteten Spezialfall einer schwingenden Masse  $m$  haben wir, siehe (13),  $q = x = a \sin 2\pi \nu t$  (in Fig. 3 ist die Abszisse bereits mit  $q$  bezeichnet). Es möge  $E$  die kinetische Bewegungsenergie sein. Aus der Mechanik ist es bekannt, daß der der Koordinate  $q$  entsprechende Impuls  $p$  durch die Formel

$$p = \frac{dE}{dq'} \dots \dots \dots (20)$$

bestimmt wird, wo  $q' = \frac{dq}{dt}$  ist. Angenommen, die Bewegung sei periodisch. Betrachtet man  $q$  und  $p$  als Descartesche Koordinaten eines Punktes auf der Fläche, so erhält man auf ihr eine Phasenlinie, die einem bestimmten Zustand des Systems von einer bestimmten Energie  $E$  entspricht. Nach Planck sind nur solche Zustände des Systems möglich, für die entsprechend (19b)

$$\int p_k dq = kh \dots \dots \dots (21)$$

ist.

Man nimmt das Integral für alle Werte der Größe  $q$ , die einer vollen Periode entsprechen. Im Falle des Oszillators haben wir  $q = x$ ,  $q' = v$ ,  $E = \frac{1}{2} m v^2$ , und daher laut (16)

$$p = \frac{\partial E}{\partial q'} = \frac{dE}{dv} = m v \dots \dots \dots (21 a)$$

Betrachten wir noch ein Beispiel für unsere Ausführungen, und zwar einen Rotator, d. h. ein materielles Teilchen der Masse  $m$ , das sich mit einer Geschwindigkeit  $v$  auf einem Kreisumfang vom Radius  $a$  gleichmäßig bewegt. Wir nehmen den Winkel  $\varphi$ , den der Radius  $a$  mit irgend einer seiner Anfangslagen bildet, als Koordinate, so daß  $q = \varphi$  wird. Dann ist die Geschwindigkeit

$$v = a \frac{d\varphi}{dt} = a \varphi' \dots \dots \dots (22)$$

Für die kinetische Energie haben wir

$$E = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m a^2 \varphi'^2 \dots \dots \dots (22 a)$$

Formel (20), in welcher  $q' = \varphi'$  ist, ergibt den Impuls

$$p = m a^2 \varphi' \dots \dots \dots (22 b)$$

(22) und (22 b) liefern

$$p = m v a \dots \dots \dots (22 c)$$

Vergleicht man (22 c) mit (4), so sieht man, daß  $p$  das Moment der Bewegungsgröße der Masse  $m$  darstellt, bezogen auf den Mittelpunkt des Kreises, auf dem sie sich bewegt. Für die Energie  $E$  haben wir den Ausdruck

$$E = \frac{1}{2} p \varphi' \dots \dots \dots (22 d)$$

Bezeichnen wir die Umdrehungszahl pro Zeiteinheit mit  $\nu$ . Dann ist  $\varphi' = 2\pi\nu$  und

$$E = \pi p \nu \dots \dots \dots (22 e)$$

Der Radius  $a$  des Kreises war bis jetzt ganz unbestimmt; verschiedene  $a$  bestimmen verschiedene Zustände des Systems. Machen wir jetzt die Annahme, daß nicht alle Zustände des Systems möglich seien, sondern nur solche, die der Quantenbedingung (21) entsprechen. Dies will sagen, daß die Bewegung nur auf bestimmten Kreisen stattfinden kann, deren Halbmesser wir mit  $a_1, a_2, a_3 \dots, a_k \dots$  bezeichnen wollen; die entsprechenden Geschwindigkeiten seien  $v_1, v_2, v_3 \dots v_k \dots$ . Dann liefert (22 c)

$$p_k = m v_k a_k \dots \dots \dots (22 f)$$

Setzen wir (22 f) und  $q = \varphi$  in (21) ein, so müssen wir das Integral von  $\varphi = 0$  bis  $\varphi = 2\pi$  nehmen. Wir erhalten

$$\int_0^{2\pi} m v_k a_k d\varphi = k h$$

oder

$$2\pi m v_k a_k = k h,$$

woraus sich ergibt

$$m v_k a_k = p_k = k \frac{h}{2\pi} \dots \dots \dots (23)$$

Das Moment der Bewegungsgröße muß ein ganzes Vielfaches von  $\frac{h}{2\pi}$  sein. Für Halbmesser  $a_k$  der möglichen Kreise können wir keine Formel erhalten, da die Abhängigkeit der Geschwindigkeit  $v$  vom Radius  $a$ , die durch die mechanischen Bedingungen des Systems bestimmt wird, unbekannt ist. Für die Energie  $E_k$  auf dem  $k$ -ten möglichen Kreise haben wir, siehe (22 e),  $E_k = \pi p_k v_k$ . Setzt man  $p_k$  aus (23) ein, so erhält man

$$E_k = \frac{1}{2} k h v_k \dots \dots \dots (23 a)$$

Belegen wir den Ausdruck  $h v_k$  mit dem Namen Quantum, so ist die Energie gleich einer ganzen Zahl von Halbquanten. Ein solcher Ausdruck hat hier jedoch keinen Sinn, denn es besteht keine Analogie mit dem Quantum  $h\nu$  eines Oszillators, für den  $\nu$  eine gegebene, für ihn charakteristische Größe ist, siehe (13 c). Für den Rotator ist  $v_k$  zwar dem  $\nu$  analog, hat jedoch für jeden Kreis seinen eigenen Wert.

Setzt man  $\varphi'$  aus (22 b) in (22 a) ein, so erhält man

$$E = \frac{p^2}{2 m a^2} \dots \dots \dots (23 b)$$

Es ergibt aber (23)

$$p = \frac{k h}{2\pi},$$

und daher ist

$$E = \frac{k^2 h^2}{8 \pi^2 m a^2} \dots \dots \dots (23 c)$$

Die Energie wächst proportional dem Quadrat der Quantenzahl. Wie bereits erwähnt, muß die Formel von der Gestalt (18 b) oder (19 b) auf jedes System, das über einen Freiheitsgrad verfügt und periodische Bewegung besitzt, angewandt werden können. Für ein solches System gibt es nur das einzige Variablenpaar,  $q$  und  $p$ . Es wird angenommen, daß das System nur in einem der Zustände existieren

kann, die eine Reihe von möglichen Zuständen mit den Energiewerten  $E_k$  bilden. Diese Zustände werden bestimmt durch die Grundformel

$$\int p dq = kh \dots \dots \dots (24)$$

Hier ist das Integral über eine volle Periode der Bewegung erstreckt. Die Bestimmung der möglichen Zustände eines Systems mit Hilfe der Bedingung (24) nennt man das Quanteln des Systems. Später ist gezeigt worden, auf welche Weise das Quanteln durchgeführt werden muß, wenn das System mehrere Freiheitsgrade besitzt und wenn seine Bewegung aperiodisch ist. Diese Frage soll im nächsten Paragraphen betrachtet werden.

Zum Schlusse soll noch einiges über die Nullenergie gesagt werden, die mit der Quantenlehre aufs engste zusammenhängt. Diese Frage ist in Bd. III (Kap. 4, über die Wärmekapazität, § 16) betrachtet worden; sie entstand im Zusammenhang mit der zweiten Planckschen Hypothese, wonach ein Oszillator Strahlungsenergie in ganzen Quanten aussendet, jedoch dieselbe in einem ununterbrochenen Strom absorbiert. Es erweist sich, daß der Oszillator in diesem Falle bei der absoluten Nulltemperatur eine Restenergie gleich  $\frac{h\nu}{2}$  besitzt. Der Streit über die

Existenz einer solchen Nullenergie kann bis jetzt noch nicht als beendet gelten. Als ihr eifrigster Verteidiger erscheint W. Nernst (1916), der in einer Reihe von Schriften den Gedanken vertritt, es enthalte der Lichtäther kolossale Energievorräte, die eben in jedem schwingenden Element die Nullenergie aufrechterhalten, wenn die Temperatur auf  $T = 0^0$  sinkt. Auf Grund einiger Überlegungen findet Nernst, daß 1 ccm Äther einen Energievorrat von der Größenordnung  $10^{16}$  kleiner Kalorien enthält.

Für die Existenz der Nullenergie sprechen verschiedene Erscheinungen, insbesondere die magnetischen. Die Theorie von Langevin (Bd. IV) u. a. setzt voraus, daß analog der alten Ampèreschen Theorie der Ferro-, Para- und Diamagnetismus durch Bewegungen von Elektronen auf Kreisbahnen hervorgerufen werden. Diese Theorie findet eine Stütze in Versuchen von A. Einstein und W. J. de Haas, die bereits in Bd. IV beschrieben wurden. Der Magnetismus verschwindet bei den niedrigst erreichbaren Temperaturen nicht und es ergibt sich daraus, daß die Bewegung nicht aufhört. Man findet auch keinerlei Fingerzeige, die zur Annahme berechtigten, daß sie bei der absoluten Nulltemperatur verschwindet. Als eine der neuesten erwähnen wir die Arbeit von K. Bennewitz und F. Simon (1923), die auf zwei Wegen zum Schlusse gelangen, daß es eine Nullenergie gibt. Erstens finden sie auf Grund der Ideen von F. A. Lindemann (1910) über das Schmelzen von Körpern, Ideen, die zu der Formel für die Zahl  $\nu$  der

„Eigenschwingungen“ des festen Körpers (Bd. III, Kap. 4, § 19) führten, daß die Existenz einer Nullenergie beim Wasserstoff einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit für sich hat. Zweitens betrachten sie die Abweichungen von sieben gasförmigen Stoffen von der Troutonschen Regel (Bd. III) und finden, daß diese Abweichungen verschwinden, d. h. daß die Troutonsche Konstante sich der Normalgröße 20 bis 22 nähert, wenn die Nullenergie in Erwägung gezogen wird. Es erweist sich, daß letztere im Vergleich zur latenten Schmelzwärme (22 nach Nernst) beim Helium sehr groß ist. Möglich, daß hierin der Grund zu suchen ist, warum flüssiges Helium sogar bei 0,9° abs. nicht in festen Zustand übergeht. Die Unabhängigkeit der radioaktiven Erscheinungen von der Temperatur spricht gleichfalls, wie Planck bemerkt, für die Existenz einer Nullenergie.

**§ 3. Das Quanteln. Die Adiabaten.** Der letzte Paragraph brachte den Begriff des Quantelns eines gegebenen Systems, das nur einen Freiheitsgrad besitzt. Das will besagen, daß die Energie  $E$  eines Systems als Funktion einer variablen Koordinate  $q$  dargestellt werden kann, die ihrerseits eine Funktion der Zeit ist. Ihr entspricht ein Impuls  $p$ , durch die Formel (20) bestimmt zu

$$p = \frac{\partial E}{\partial q'} \dots \dots \dots (25)$$

Für einen Oszillator ergeben  $q = x$ ,  $p = mv$  und die Formel (24), d. h.

$$\int p \, dq = kh \dots \dots \dots (26)$$

wo sich das Integral über eine volle Schwingung erstreckt, für die möglichen Amplituden die Bedingung (15) oder (18 d). Für einen Rotator liefern  $q = \varphi$ , der Impuls (richtiger die Impulskoordinate oder das Impulsmoment)  $p = mva$ , siehe (22 c), und das über eine volle Umdrehung erstreckte Integral (26), die Bedingung (23) für die Halbmesser der möglichen Kreise.

Hat man es mit einem System zu tun, das zwei oder mehr Freiheitsgrade besitzt, so wird die Frage komplizierter. Hier müssen wir uns mit wenigen Andeutungen begnügen, denn bei einer ausführlicheren Darlegung müßten wir solche Formeln der Mechanik anwenden, die im „Lehrbuch der Physik“ nicht vorkamen.

Man hat verschiedene Fälle zu unterscheiden, indem man mit den einfacheren beginnt und zu komplizierteren übergeht. Wie für den Fall eines Systems mit nur einem Freiheitsgrad, läßt sich diese Frage auf die Bestimmung der möglichen Zustände des Systems und der ihnen entsprechenden Werte  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$  usw. zurückführen. Eine solche Bestimmung nannten wir das Quanteln des Systems. Bei einem System



mit nur einem Freiheitsgrad, in dem sich eine streng periodische Bewegung vollzieht, wird die Aufgabe mit Hilfe der Formel (26) gelöst und man nennt  $k$  die Quantenzahl. Bei komplizierteren Fällen läuft die Frage auf die Ermittlung jener Regeln hinaus, nach denen in jedem einzelnen Falle das Quanteln durchgeführt werden muß.

Wir haben den ersten komplizierteren Fall vor uns, wenn ein System gequantelt werden soll, das zwei Freiheitsgrade besitzt, wobei jedoch wie im ersten einfachen Falle die Bewegung in ihm gleichfalls streng periodisch ist. Für ein solches System gab Sommerfeld (1916) eine einfache Regel des Quantelns an, die in folgendem besteht: Der Zustand des Systems wird durch zwei variable Koordinaten  $q_1$  und  $q_2$  bestimmt, denen zwei Impulskordinaten oder einfach Impulse  $p_1$  und  $p_2$  entsprechen. Letztere werden nach dem Schema der Formel (25) bestimmt, wobei angenommen wird, daß jeder Impuls eine Funktion lediglich der Koordinate darstellt, welcher er entspricht. In diesem Falle hat man für das Quanteln zwei Bedingungen von der Gestalt (26) aufzustellen:

$$\int p_1 dq_1 = k_1 h, \quad \int p_2 dq_2 = k_2 h \quad \dots \dots \quad (27)$$

wobei die Integralgrenzen so gewählt werden müssen, daß jede Koordinate  $q_1$  und  $q_2$  den ganzen Zyklus von Werten durchläuft, die alle Zustandsphasen des Systems eindeutig bestimmen. Diese Regel wandte Sommerfeld auf den Fall an, wo an Stelle der Kreisbahn des von uns betrachteten Rotators eine elliptische Bahn tritt. Führen wir die üblichen Polarkordinaten  $r$  (Radiusvektor) ein und den azimutalen Winkel  $\varphi$  und setzen den Anfangspunkt der Koordinaten in einen Brennpunkt der Ellipse. Bezeichnet man die entsprechenden Impulse mit  $p_r$  und  $p_\varphi$ , so nehmen die Bedingungen für das Quanteln die Gestalt an

$$\int p_\varphi d\varphi = k_\varphi h, \quad \int p_r dr = k_r h \quad \dots \dots \quad (27 a)$$

wo  $k_\varphi$  und  $k_r$  zwei ganze Zahlen sind. Die Grenzen des ersten Integrals sind offenbar 0 und  $2\pi$ . Das zweite hat man vom kleinsten Wert  $r_{\min}$  (Perihelium) bis zum größten  $r_{\max}$  (Aphelium) und wieder zurück zu  $r_{\min}$  zu erstrecken. Man nennt  $k_\varphi$  die azimutale und  $k_r$  die radiale Quantenzahl. Der Frage nach dem Quanteln einer elliptischen Bewegung werden wir noch in einem der nächsten Kapitel begegnen, wo sie ausführlicher behandelt werden soll. In der Folge werden wir sehen, wie N. Bohr die Sommerfeldsche Regel, d. h. die Bedingungen (27 a) abändert hat.

Was hier über ein System mit zwei Freiheitsgraden gesagt ist, kann auch auf ein solches mit einer beliebigen Zahl  $n$  von Freiheitsgraden angewandt werden, wenn man  $n$  Koordinaten  $q_1, q_2 \dots q_n$  und  $n$  Impulse  $p_1, p_2 \dots p_n$  hat, wobei  $p_i = f(q_i)$  ist, d. h. jeder Impuls eine

Funktion nur der ihm entsprechenden Koordinate darstellt. Nach Sommerfeld haben wir in diesem Falle für das Quanteln  $n$  Bedingungen von der Gestalt

$$\int p_i dq_i = k_i h \quad (i = 1, 2, 3 \dots n) \quad \dots \dots \quad (27 b)$$

Man sagt in diesem Falle, daß die Variablen  $q$  separierbar sind, und das System heißt (siehe Sommerfeld, „Atombau und Spektrallinien“, 4. Auflage, S. 104, 1924) bedingt periodisch. Die Frage, wie verfahren werden soll, wenn die Bedingung  $p_i = f(q_i)$  nicht befriedigt ist, d. h. wenn die Variablen nicht separierbar sind, ist noch nicht gelöst.

Als bedingt periodisch erscheint auch der Fall, wenn z. B. in einem System mit zwei Freiheitsgraden die Koordinaten  $q_1$  und  $q_2$  zwar zwischen zwei konstanten Grenzen periodisch schwingen, jedoch die Dauer der Perioden bei  $q_1$  und  $q_2$  verschieden ist. Wir haben einen solchen Fall, wenn ein Teilchen sich auf einer Ellipse bewegt, die Präzession besitzt, d. h. um einen ihrer Brennpunkte rotiert, wodurch z. B. das Perihelium sich auf einer Kreise bewegt, dessen Mittelpunkt in diesem Brennpunkt liegt. Dabei ist offenbar die Bahn des Teilchens nicht geschlossen. Jedoch auch in diesem Falle kann, wie Sommerfeld lehrt, das Quanteln vorgenommen werden, wenn man Koordinaten nimmt, die sich periodisch ändern, und als solche erscheinen die Polarkoordinaten  $r$  und  $\varphi$ . Ihre Perioden sind aber ungleich. Wandert das Perihelium in der Bewegungsrichtung des Teilchens, so ist die Periode des Halbmessers  $r$  offenbar größer als die des Azimuts  $\varphi$ . Vollzieht sich die Bewegung des Periheliums in der entgegengesetzten Richtung, so ist die Periode von  $r$  kleiner als die des Winkels  $\varphi$ .

Muß irgend ein System gequantelt werden, so steht man vor einer sehr wichtigen und schwierigen Frage, nämlich vor der Wahl der Koordinaten  $q$ , wenn die Zahl der Freiheitsgrade größer als Eins ist. Die Größe  $p dq$  ist nämlich für ein System mit nur einem Freiheitsgrad invariant, d. h. sie hängt nicht von der Wahl der Koordinaten ab.

Bei einer größeren Anzahl von Freiheitsgraden jedoch sind die einzelnen Größen  $p_i dq_i$  nicht invariant und es ergeben deshalb die Gleichungen (25 b) je nach der Wahl der Koordinaten verschiedene Resultate. Offenbar kann jedoch die Aufgabe des Quantelns eines Systems, d. h. die Bestimmung seiner möglichen Zustände nur eine Lösung besitzen. Die Frage ist nun: Was für Koordinaten sollen denn gewählt werden, damit die Lösung richtig wird? Antwort auf diese Frage gaben K. Schwarzschild (1916), P. S. Epstein (1916) und A. Einstein (1917). Eine Betrachtung ihrer Arbeiten würde aus dem Rahmen dieses

Buches fallen. Es sei nur bemerkt, daß A. Einstein von der Tatsache ausgeht, daß zwar die Größe  $p_i dq_i$  nicht invariant ist, jedoch die Summe

$$\sum_1^n p_i dq_i = \text{const} \quad \dots \dots \dots (28)$$

invariant, von der Wahl der Koordinaten unabhängig ist.

Wir haben nur noch über eines der wichtigsten Kapitel der Lehre von den Quanten und dem Quanteln zu sprechen. Ihre Bedeutung ist stets im Wachsen begriffen, westeuropäische und russische Forscher (J. A. Krutkoff u. a.) untersuchen sie bis in die Einzelheiten, der Kreis der Probleme, für die die Lehre die möglichen Wege weist, wird stets größer. Der Inhalt jenes Kapitels hängt jedoch zu eng mit einer Reihe solcher Fragen zusammen, mit denen wir uns hier nicht befassen können, da sie aus dem für dieses Buch charakteristischen Rahmen treten. Es ist hier an das Kapitel der adiabatischen Invarianten oder der Adiabatenhypothese, wie sie ihr Autor P. Ehrenfest (1914) nennt, gedacht. N. Bohr gibt dieser Lehre den Namen: „Prinzip der mechanischen Transformierbarkeit“. Aus den bereits erwähnten Gründen müssen wir uns mit wenigen Worten begnügen.

Der Zustand eines Systems wird zu jedem gegebenen Zeitpunkt durch die Koordinaten  $q$  (Funktionen der Zeit) bestimmt und außerdem durch einige Parameter, die konstant, d. h. von der Zeit unabhängig sind. Letztere werden wiederum bestimmt durch den inneren Aufbau des Systems, z. B. durch in ihm vorhandene Zusammenhänge, oder durch äußere Einflüsse. Als solche können magnetische oder elektrische Feldspannungen oder die Intensität der Schwerkraft erscheinen. Nehmen wir an, das System befinde sich in einem der „möglichen“ Zustände, die durch die Bedingungen des Quantelns bestimmt werden, und wir ändern, wenn auch nur einen Parameter ganz langsam — strenggenommen unendlich langsam, so daß in der Zeit einer ganz kleinen Änderung  $\Delta s$  des Parameters  $s$  im System eine sehr große Zahl von den ihm eigenen periodischen Bewegungen stattfindet. Die Änderung des Parameters  $s$  stellt einen Prozeß von rein mechanischem Charakter dar. Einen solchen Prozeß bezeichnet P. Ehrenfest als adiabatisch umkehrbar, analog den umkehrbaren adiabatischen Prozessen der Thermodynamik. In diesen letzteren Prozessen sind die Größen, welche die Wärmebewegung bestimmen, keiner unmittelbaren Einwirkung unterworfen, sondern nur einer mittelbaren, z. B. bei einer Änderung des Volumens. So wird auch in den von Ehrenfest eingeführten Prozessen auf die Bewegung des Systems keine unmittelbare Einwirkung ausgeübt. In beiden Fällen haben wir unendlich langsame, umkehrbare Prozesse, wobei jedes Element derselben einem Gleichgewichtszustand entspricht. Die bei einem solchen Prozeß konstant bleibenden Größen werden als adia-

batische Invarianten bezeichnet. Ihre Auffindung für ein gegebenes System bildet eine der wichtigsten Aufgaben der modernen Physik. In der bemerkenswerten Arbeit von J. A. Krutkoff (1921) sind eine große Zahl von Beispielen für die Auffindung der adiabatischen Invarianten betrachtet. Wir müssen uns mit dem berühmten Beispiel des Pendels begnügen.

Angenommen, ein Pendel bestehe aus einem gewichtslosen Faden von der Länge  $l$ , und am unteren Ende sei eine Masse  $m$  befestigt. Das obere Ende sei so lose angebracht, daß der Faden nach oben gezogen werden kann, wodurch die Länge  $l$  allmählich kleiner wird. Hier haben wir eine äußere Beeinflussung der Länge  $l$ , die die Rolle des Parameters  $s$  spielt. Derselbe ist konstant, wenn periodische Bewegung des Pendels ohne äußere Einwirkung stattfindet. Wir nehmen an, daß in einer Zeit, in welcher eine geringe Veränderung  $dl$  der Fadenlänge ( $dl < 0$ ) stattfand, das Pendel eine große Zahl von Schwingungen ausführen konnte, deren Frequenz  $\nu$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{g}{l}} \dots \dots \dots (29)$$

beträgt.

Es möge  $\varphi$  die variable Ablenkung des Pendels bedeuten, die hier die Rolle der Koordinate  $q$  spielt. Die Spannung  $F$  des Fadens beträgt zu einer gegebenen Zeit offenbar

$$F = mg \cos \varphi + ml \left(\frac{d\varphi}{dt}\right)^2 \dots \dots \dots (29a)$$

(Schwerkraft und Zentrifugalkraft). Die Winkelamplitude wollen wir mit  $\varphi_0$  bezeichnen und annehmen, sie sei eine sehr kleine Größe, denn das Pendel vollführt harmonische Schwingungen:

$$\varphi = \varphi_0 \sin 2\pi \nu t \dots \dots \dots (29b)$$

Um die Fadenlänge um die Größe  $dl$  zu verkürzen, muß eine positive Arbeit  $dR = -\bar{F}dl$  geleistet werden, wo  $\bar{F}$  der Spannungsmittelwert für eine volle Schwingungsperiode ist. Auf diese Weise ist, siehe (29 a),

$$dR = -\bar{F}dl = -mg \overline{\cos \varphi} - ml \overline{\left(\frac{d\varphi}{dt}\right)^2} \dots \dots (29c)$$

Hier und auch in der Folge bedeuten die oberen Striche Mittelwerte. In der Annahme,  $\varphi$  sei eine kleine Größe, so daß  $\cos \varphi = 1 - \frac{1}{2} \varphi^2$  gesetzt werden kann, findet man leicht, daß, siehe (29 b) und (29),

$$\overline{\cos \varphi} = 1 - \frac{\varphi_0^2}{4} \quad \text{und} \quad \overline{\left(\frac{d\varphi}{dt}\right)^2} = \frac{g \varphi_0^2}{l \cdot 2}$$

ist.

Daraus

$$dR = -mg dl - mg \frac{\varphi_0^2}{4} dl \dots \dots \dots (30)$$

Das erste Glied drückt die Arbeit aus, die beim Heben der Last  $mg$  auf die Höhe  $dl$  geleistet wird; das zweite, d. h. die Arbeit

$$dR' = -\frac{1}{4} mg \varphi_0^2 dl \dots \dots \dots (30a)$$

ist gleich dem Energiezuwachs  $E$  des Pendels. Bei einer harmonischen Schwingungsbewegung beträgt die Energie  $E = \frac{1}{2} m v_0^2$ , wo  $v_0$  die Geschwindigkeit der Masse  $m$  bei  $\varphi = 0$  ist, so daß  $\varphi_0 = 2\pi\nu l \varphi_0$  ist. Setzt man an Stelle von  $\nu$  (29) ein, so wird

$$E = \frac{1}{2} m g l \varphi_0^2 \dots \dots \dots (30b)$$

Daraus

$$dE = \frac{1}{2} m g \varphi_0^2 dl + m g l \varphi_0 d\varphi_0 \dots \dots \dots (30c)$$

Aus der Gleichung  $dE = dR'$  erhält man, siehe (30a), nach einer Kürzung durch  $mg\varphi_0$

$$-\frac{3}{4} \varphi_0 dl = l d\varphi_0 \dots \dots \dots (31)$$

Eine Integration (die Variablen sind separierbar) ergibt, wenn  $C$  eine Konstante ist,

$$l^{\frac{3}{4}} \varphi_0 = C \dots \dots \dots (32)$$

Man ersieht daraus, daß die adiabatische Verkürzung der Fadenlänge eine Vergrößerung der Schwingungsamplitude hervorruft. Dabei wird jedoch die lineare Amplitude  $l\varphi_0$  kleiner. Setzt man  $\varphi_0$  aus (32) in (30b) ein, so erhält man

$$E = \frac{Cmg}{2\sqrt{l}} \dots \dots \dots (32a)$$

Die Energie wird größer, wenn  $l$  verkürzt wird, und zwar umgekehrt proportional zu  $\sqrt{l}$ . Wird in (32a)  $l$  aus (29) eingesetzt, so ergibt sich  $E:\nu = C\pi m \sqrt{g}$ , d. h. eine konstante Größe. Die mittlere kinetische Energie  $\overline{E}_k$  für die Zeit  $T = 1:\nu$  einer vollen Schwingung beträgt  $\frac{1}{2}E$  (Bd. I). Außerdem ist

$$\overline{E}_k = \frac{1}{T} \int_0^T E_k dt \dots \dots \dots (32b)$$

Auf diese Weise können wir die Gleichung aufstellen

$$2 \int_0^T E_k dt = T \overline{E_k} = 2 \frac{\overline{E_k}}{\nu} = \frac{E}{\nu} = \text{const} \dots (33)$$

Diese Formel zeigt vor allem, daß bei einer adiabatischen Veränderung des Pendelzustandes die Energie und die Schwingungsfrequenz desselben einander proportional wachsen. Das wichtigste Resultat besteht jedoch in folgendem. Die Größe  $E_{\text{kin}} dt$  stellt eine elementare Wirkungsgröße dar. Und wir sehen, daß das Integral der minimalen Wirkungsgröße, über eine volle Periode erstreckt, eine adiabatische Invariante darstellt. Ein anderes Beispiel bietet ein Körper, bei dem ein Punkt unbeweglich befestigt ist, ein sogenannter asymmetrischer Kreisel; eine adiabatische Veränderung des Zustandes wird hier eintreten, wenn man die drei Hauptträgheitsmomente unendlich langsam ändert. Weitere Beispiele für solche Invarianten führen wir nicht an, man findet sie, wie gesagt, in J. A. Krutkoffs Arbeit.

Das betrachtete Beispiel wird das Verständnis für das Wesen der P. Ehrenfest'schen Lehre über die Rolle der adiabatischen Invarianten beim Quanteln eines Systems erleichtern. Ehrenfest selbst formuliert sein Prinzip etwa folgendermaßen: „Unterwirft man ein System einem adiabatischen, umkehrbaren Prozeß und geht dabei von einem für dasselbe möglichen Zustand aus, d. h. von einem, der die Bedingungen des Quantelns befriedigt, so geht es in einen neuen Zustand über, der sich gleichfalls als möglich erweist.“ Umgekehrt: Man stelle sich Systeme in einem gewissen Bewegungszustand vor. Ist es möglich, sie mittels eines adiabatischen, umkehrbaren Prozesses in einen solchen Zustand überzuführen, dessen Möglichkeit bereits durch Quanteln bewiesen wurde, so ist man berechtigt anzunehmen, auch der Ausgangszustand sei möglich, d. h. entspreche den Bedingungen des Quantelns. Eine Anwendung auf breiter Basis gewann diese Methode beim Erforschen des Einflusses, den magnetische und elektrische Felder auf verschiedene Systeme ausüben. K. Försterling (1924) brachte eine Erweiterung der Lehre über die adiabatischen Invarianten.

**§ 4. Vorläufiges über die Lichtquanten.** In Bd. V, Kap. 9 des dritten Teiles (veränderliches Magnetfeld), § 11, Punkt IV wurden kurz die Ideen von A. Einstein (1905) über das Wesen der Strahlungsenergie angeführt; die Bezeichnung „Lichtquanten“ ist dort nicht erwähnt. Wir werden im zehnten Kapitel dieser Frage ein besonderes Kapitel widmen und zeigen, daß der Kampf um die Lichtquanten eine der brennendsten interessantesten und wichtigsten Fragen der modernen Physik darstellt und daß er, ungeheure Möglichkeiten in sich

bergend, zur Annahme berechtigt, die Physik stehe vor einer neuen grandiosen Umwälzung auf dem Gebiet ihrer wichtigsten, grundlegenden Voraussetzungen. Hier wollen wir nur kurz an die Grundidee von A. Einstein erinnern und einige allgemeine Betrachtungen beifügen.

A. Einstein geht von der ursprünglichen Hypothese von Planck aus, wonach strahlende Zentren die Strahlungsenergie in ganzen Energiequanten von je  $h\nu$  Erg sowohl aussenden als auch absorbieren. Einem Körper  $A$  entspringen somit Quanten (wir fügen den Ausdruck „Energie“ nicht bei, weil in diesem Paragraphen nur von Energiequanten, nicht aber von Wirkungsquanten die Rede sein soll); ein anderer Körper  $B$ , in einer beliebigen Entfernung von  $A$ , absorbiert sie. Wir fragen uns: Was befindet sich denn im Raume zwischen  $A$  und  $B$ ? Einstein hat dem unendlich kühnen Gedanken Ausdruck verliehen, daß auch der Strom der Strahlungsenergie aus einzelnen Quanten besteht, die nicht zusammenhängen und die sich mit der Lichtgeschwindigkeit  $c$  bewegen. Sie stellen eine Art Atome der Strahlungsenergie dar und man nennt sie Lichtquanten, obwohl sich Einsteins Idee natürlich auf alle Fälle der Strahlungsenergie und nicht nur auf das sichtbare Licht bezieht. Hierin erblicken wir eine offenbare Rückkehr zur Newtonschen Theorie des Lichtflusses, jedoch mit dem wesentlichen Unterschied, daß die Lichtteilchen oder vielmehr die Teilchen der Strahlungsenergie unbegrenzt verschiedene Energiemengen in Abhängigkeit von der für jede Art Teilchen charakteristischen Größe  $\nu$  besitzen können. Wir wissen jedoch, daß eine ungeheure Zahl von verschiedenartigen Lichterscheinungen sich leicht und erschöpfend durch die Hypothese erklären läßt, das Licht oder überhaupt die Strahlungsenergie sei eine sich im Raume ausbreitende Schwingungsbewegung, wobei die Größe  $\nu$  und die mit ihr zusammenhängende Größe  $\lambda = c:\nu$  einfach, leichtverständlich die realen Zahlenwerte für die Anzahl der Schwingungen pro Sekunde und die Wellenlänge darstellen. Augenblicklich ist es für uns sogar gleichgültig, ob wir uns an die alte Theorie der elastischen Schwingungen der Ätherteilchen oder an die elektromagnetische Lichttheorie halten wollen. Die Wellentheorie erklärt die Reflexion, die Brechung der Lichtstrahlen, die Interferenz und Diffraction, die Polarisation aller Arten, die doppelte Brechung usw. Es ist nicht zu ersehen, daß die Theorie der Lichtquanten eine einigermaßen einfache und verständliche Deutung für eine der aufgezählten Erscheinungen, unter Ausnahme vielleicht der Reflexion, liefern könnte. Die typischste Erscheinung ist die Interferenz der Strahlen, deren Entstehung man sich schwer anders vorstellen kann, als wie ein Zusammenspiel von mehreren Schwingungsbewegungen. Das im Raum fliegende Quantum wird ferner charakterisiert durch seinen Energievorrat  $h\nu$ . Die Größe  $\nu$  ist aber der Lehre von der

Schwingungsbewegung entnommen, wo ihre Deutung einfach und verständlich ist. Was für einen Sinn hat aber der Buchstabe  $\nu$  in der Theorie der Lichtquanten? Es fliegt ein Fetzchen Strahlungsenergie im Betrage von  $h\nu$ . Hier erscheint  $\nu$  als ein einfacher Zahlenkoeffizient, der für verschiedene existierende Sorten von Quanten verschieden ist, wobei man sich unter  $\nu$  keine Zahl vorstellen kann, die da anzeigen würde, wie oft ein gewisser Vorgang sich in der Zeiteinheit abspielt, um so mehr ein Vorgang, dessen Phase sich periodisch und ununterbrochen ändert. Jedoch wurde bereits in Bd. V (siehe oben) auf eine Reihe von Erscheinungen hingewiesen, die laut und überzeugend für die Theorie der Lichtquanten sprechen und ihrerseits vom Standpunkt der Wellentheorie ebenso unverständlich erscheinen, wie die Interferenz vom Standpunkt der Lichtquanten.

Die weitere Entwicklung aller diesbezüglichen Fragen sowie die zahlreichen theoretischen und erstaunlichen neuen experimentellen Entdeckungen werden wir in einer Reihe weiterer Kapitel betrachten. Übrigens soll zu Ende des nächsten § 5 auf diese Frage nochmals zurückgegriffen werden. Hier begnügen wir uns mit einigen allgemeinen Überlegungen. Solche Überlegungen sind von H. A. Lorentz 1910 angestellt worden; sie bestehen in folgendem. Wir wissen, daß zwei Strahlen nur dann interferieren können, wenn sie kohärent sind, d. h. ein und demselben Strahlungsmittelpunkt entstammen. Dabei kann der eine Strahl gegenüber dem anderen bedeutend verschoben sein, d. h. die Gangdifferenz kann 1 bis 2 Millionen Wellenlängen erreichen, was einer Verschiebung von der Größenordnung 1 m entspricht. Es läßt sich schwer vorstellen, daß die Quanten, die nacheinander und voneinander unabhängig einem gegebenen Strahlungsmittelpunkt entspringen, in irgend einer Form die Eigenschaft besitzen könnten, die die Rolle der Kohärenz der Strahlen in der Theorie der Schwingungsbewegung spielen würde. Dieser Umstand bringt uns auf den allerdings etwas unklar begründeten Gedanken, daß die Längsdimensionen des Quantums, gerechnet in Richtung seiner Bewegung, sehr groß, d. h. von der Ordnung 1 m sein müssen. Etwas Ähnliches jedoch bezieht sich auch auf die Querdimensionen, auf die Dicke des Quantums, gerechnet senkrecht zur Bewegungsrichtung. Verdeckt man nämlich die eine Hälfte eines guten Fernrohrobjektivs, so erscheint die Abbildung eines Sterns in etwas größeren Dimensionen, als im Falle des ganz offenen Objektivs. Das rührt daher, daß einige Teile des Sternbildes infolge der Interferenz der den beiden Objektivhälften entsprechenden Strahlen verschwinden. Wieder muß angenommen werden, die Interferenz, woher sie auch rühren möge, sei bei einer Quantenstruktur der Strahlungsenergie nur dann möglich, wenn das Interferierende einem und demselben Quantum angehört. Daraus folgt, daß auch die Querdimensionen des Quantums nicht klein sein können. In diesem Falle ist aber die



Wirkung der Riesenquanten auf unser Auge unverständlich, da wir den Stern sehen und die Quanten durch die relativ winzige Pupille dringen müssen. Es bleibt nichts übrig, als weitere mehr oder weniger willkürliche Hypothesen zuzulassen, daß nämlich die Quanten das Vermögen besitzen, sich zu teilen und im Innern des Auges sich wieder zu ganzen Quanten zu vereinigen, die auf die Netzhaut des Auges wirken. Diese vermag die einzelnen Quanten nach der für sie charakteristischen Zahl  $\nu$  zu unterscheiden.

Man hat versucht, diese Schwierigkeiten, auf die H. A. Lorentz hinwies, auf verschiedene Art zu umgehen. So nahm z. B. M. Wolfke (1913) an, daß der Strom der Strahlungsenergie, d. h. die sich ausbreitende Schwingungsbewegung, nur dann in Quanten zerfällt, wenn die Dichte seiner Energie sehr klein wird. Man kann sich in diesem Falle vorstellen, daß eine gewisse Anzahl von neben- oder hintereinandergelagerten Quanten einen bestimmten inneren Zusammenhang bewahrt und daher zu interferieren imstande ist.

In der gleichen Schrift weist H. A. Lorentz auf die Schwierigkeiten hin, zu denen der Gedanke an die Absorption der Strahlungsenergie in ganzen Quanten führt. Es kann ja geschehen, daß die Strahlungsenergie, die von einem bestimmten Zeitpunkt ab, z. B. nachdem ein Quantum bereits absorbiert ist, an das Absorptionszentrum gelangt und aufhört, bevor ein neues ganzes Quantum dies Zentrum erreicht. Dann darf das Zentrum die Absorption gar nicht beginnen. Jedoch — so fragt H. A. Lorentz — woher weiß denn das Zentrum, wie lange der Zufluß der Strahlungsenergie noch dauern wird? Es muß angenommen werden, das Teilchen halte zeitweise die durchfließende Energie auf, bis sich ein ganzes Quantum angesammelt hat und gäbe ihr freien Lauf, wenn eine solche Ansammlung nicht stattgefunden hat. Gerade diese Schwierigkeit bewog Planck, zur Hypothese von der Absorption der Strahlungsenergie in einem ununterbrochenen Strom überzugehen.

Die weitere Entwicklung der Frage nach den Lichtquanten, besonders in allerneuester Zeit, d. h. nach 1922, werden wir im zehnten Kapitel betrachten.

**§ 5. A. Einsteins Ableitung der Planckschen Formel für die schwarze Strahlung.** In Bd. V wurde die Plancksche Lehre von der Strahlung eines absolut schwarzen Körpers dargelegt. Sie führte zu einer wichtigen Formel, die wir in der Gestalt

$$u_\nu = \frac{\alpha \nu^3}{e^{-\frac{h\nu}{kT}} - 1} \dots \dots \dots (34)$$

schreiben können.

Hier ist  $u_\nu$  die Menge der Strahlungsenergie, die in der Volumeneinheit enthalten ist und deren Frequenzen zwischen  $\nu$  und  $\nu + d\nu$  liegen, so daß die ganze Energie  $J$  pro Volumeneinheit

$$J = \int_0^\infty u_\nu d\nu$$

beträgt.

Dies ist die Größe, die nach dem Stefanschen Gesetz (Bd. II und V)  $T^4$  proportional ist, wenn  $T$  die absolute Temperatur bedeutet. Es wird angenommen, daß der Raum von schwarzer Strahlung angefüllt sei. Ferner sind in der Formel (34)  $\alpha$  und  $h$  Konstante und  $k$  die Boltzmannsche Konstante  $R:N$ , wenn  $R$  die Gaskonstante und  $N$  die Avogadrozahl bedeuten (Bd. II).

A. Einstein brachte 1916 eine verblüffend einfache Ableitung der Formel (34) in einer Schrift, die außerdem noch andere äußerst wichtige neue Gedanken enthält. In dieser Ableitung benutzt A. Einstein das Verschiebungsgesetz von Wien (Bd. II und V), das sich gleichfalls auf die schwarze Strahlung bezieht. Dieses Gesetz besagt, daß die Abhängigkeit der Größe  $u_\nu$  jedenfalls von der Form

$$u_\nu = \nu^3 \varphi\left(\frac{T}{\nu}\right) \dots \dots \dots (35)$$

sein muß, wo  $\varphi$  das Zeichen einer unbestimmt bleibenden funktionalen Abhängigkeit ist. Nehmen wir an, daß ein gewisser Raum von schwarzer Strahlung angefüllt sei und daß sich in ihm außerdem in sehr großer Anzahl Teilchen befinden, die in der Lage sind, Strahlungsenergie von der Frequenz  $\nu$  auszusenden und zu absorbieren. Es kann dabei  $\nu$  alle möglichen Werte von Null bis Unendlichkeit annehmen, wenn man die Gesamtheit aller Teilchen betrachtet. Für jedes Teilchen besteht eine Reihe von bestimmten möglichen Zuständen, die wir symbolisch mit  $S_1, S_2, S_3$  usw. bezeichnen wollen. Ihnen entsprechen bestimmte Vorräte an innerer Energie  $E_1, E_2, E_3$  usw. Das Teilchen kann aus einem Zustand in einen anderen übergehen, wobei je nach der Übergangsrichtung Energie abgegeben oder absorbiert wird. Es mögen  $S_n$  und  $S_m$  zwei mögliche Zustände sein, denen die Energien  $E_n$  und  $E_m$  entsprechen, und es sei

$$E_n < E_m \dots \dots \dots (36)$$

so daß der Übergang  $S_n \rightarrow S_m$  Absorption und der Übergang  $S_m \rightarrow S_n$  Aussendung von Energie im Gefolge hat. Befindet sich das betrachtete System von Teilchen und schwarzer Strahlung in stationärem Zustand, so ist der ganze Energievorrat  $E$  eine konstante Größe. In einem beliebigen gegebenen Zeitpunkt ist diese Energie unter alle Teilchen verteilt, wobei die Anzahl  $N_m$  der Teilchen, die gerade mit der Energie  $E_m$

ausgerüstet sind, sich nach der Methode der statistischen Mechanik (Bd. V) leicht bestimmen läßt. Dies ergibt

$$N_m = p_m e^{-\frac{E_m}{kT}} \dots \dots \dots (37)$$

Hier sind  $T$  die absolute Temperatur des Systems,  $k$  die Boltzmannsche Konstante und  $p_m$  ein Koeffizient, der wohl von der Art der Teilchen und von ihrem Zustand, nicht aber von  $T$  abhängt. Eine analoge Formel ergibt die Anzahl  $N_n$  der Teilchen, die sich in dem gleichen Augenblick in einem Zustand  $S_n$  befinden; statt  $p_m$  und  $E_m$  werden hier die Größen  $p_n$  und  $E_n$  erscheinen. Betrachten wir die Übergänge zwischen den Zuständen  $S_m$  und  $S_n$ . Vor allem ist es klar, daß von selbst, d. h. ohne äußere Einwirkung, nur ein Übergang

$$S_m \rightarrow S_n \dots \dots \dots (37a)$$

möglich ist, wobei das Teilchen die Energie  $E_m - E_n$  einbüßt. Wir nehmen an, daß sie in Strahlungsenergie übergeht, d. h. daß das Teilchen bei diesem Übergang Strahlen aussendet. Bezeichnen wir mit  $dw_m$  die Wahrscheinlichkeit dessen, daß ein solcher Übergang tatsächlich in der Zeit  $dt$  vor sich geht. Es ist klar, daß  $dw_m$  proportional zu  $dt$  ist, so daß wir

$$dw_m = A_m^n dt \dots \dots \dots (38)$$

setzen können, wo  $A_m^n$  eine Konstante ist, deren Zahlenwert von den beiden gewählten Zuständen  $S_n$  und  $S_m$  abhängen muß. Die Formeln (37) und (38) ergeben die Anzahl der Teilchen, in denen während der Zeit  $dt$  tatsächlich ein Übergang  $S_m \rightarrow S_n$  stattfindet; sie beträgt

$$N_m dw_m = p_m A_m^n e^{-\frac{E_m}{kT}} dt \dots \dots \dots (39)$$

Unter äußerer Einwirkung der die Teilchen umgebenden Strahlungsenergie können Übergänge in beiden Richtungen stattfinden. In dem einen Falle mit Aussendung einer Energie  $E_m - E_n$ , im anderen mit Absorption der gleichen Energiemenge. Die Wahrscheinlichkeit eines jeden dieser Übergänge muß proportional  $dt$  sein. Einstein gibt der einfachsten Annahme Raum, daß sie proportional der Größe der Dichte  $u_\nu$  der Strahlungsenergie sei. Für die Übergänge  $S_m \rightarrow S_n$  und  $S_n \rightarrow S_m$  haben wir entsprechend die Wahrscheinlichkeiten

$$B_m^n u_\nu dt \quad \text{und} \quad B_n^m u_\nu dt \dots \dots \dots (40)$$

wo  $B_m^n$  und  $B_n^m$  dem  $A_m^n$  in (38) analoge Koeffizienten sind. Die Anzahl der Moleküle, die in der Zeit  $dt$  diesen beiden Umwandlungen unterworfen sind, beträgt analog (39)

$$u_\nu p_m B_m^n e^{-\frac{E_m}{kT}} dt \quad \text{und} \quad u_\nu p_n B_n^m e^{-\frac{E_n}{kT}} dt \dots \dots (40a)$$

Nehmen wir an, es sei der stationäre Zustand eingetreten, d. h. die Größe  $N_m$ , siehe (37), ändere sich nicht mehr, so muß die Anzahl der Teilchen, die in der Zeit  $dt$  die Übergänge  $S_m \rightarrow S_n$  und  $S_n \rightarrow S_m$  ausführen, die gleiche sein, d. h. es ist

$$u_\nu p_n B_n^m e^{-\frac{E_n}{kT}} = u_\nu p_m B_m^n e^{-\frac{E_m}{kT}} + p_m A_m^n e^{-\frac{E_m}{kT}} \dots \quad (41)$$

Wächst die Temperatur  $T$  unbegrenzt, so werden alle drei Funktionen von  $T$  gleich Eins, so daß sich (41) der Gestalt

$$u_\nu (p_n B_n^m - p_m B_m^n) = p_m A_m^n \dots \dots \dots \quad (42)$$

nähert.

Es steht jedoch außer Zweifel, daß mit  $T$  auch gleichzeitig die Größe  $u_\nu$  unendlich groß wird. Daraus folgt, daß die eingeklammerte Größe gleich Null ist, d. h. es ist

$$p_n B_n^m = p_m B_m^n \dots \dots \dots \quad (43)$$

Setzen wir dies in das erste Glied der Gleichung (41) ein und kürzen durch  $p_m$ , so finden wir

$$u_\nu = \frac{(A_m^n : B_m^n)}{e^{\frac{E_m - E_n}{kT}} - 1} \dots \dots \dots \quad (44)$$

Jetzt vergleichen wir (44) mit der Wienschen Formel (35), die nach den festen Grundlagen der Mechanik und Thermodynamik abgeleitet ist (Bd. V), nichts Hypothetisches enthält und daher der Wirklichkeit entsprechen muß. Wir sehen erstens, daß der Zähler in (44) der Größe  $\nu^3$  proportional sein muß. Wir wollen den Proportionalitätsfaktor mit  $\alpha$  bezeichnen, d. h. wir setzen

$$A_m^n : B_m^n = \alpha \nu^3 \dots \dots \dots \quad (45)$$

Zweitens muß der Zähler in (44) eine Funktion von  $T/\nu$  sein und daraus folgt, daß  $E_m - E_n$  der Größe  $\nu$  proportional ist. Wir bezeichnen hier den Proportionalitätsfaktor mit  $h$  und erhalten

$$E_m - E_n = h \nu \dots \dots \dots \quad (46)$$

Werden nun (45) und (46) in (44) eingesetzt, so ergibt das

$$u_\nu = \frac{\alpha \nu^3}{e^{\frac{h \nu}{kT}} - 1} \dots \dots \dots \quad (47)$$

d. h. gerade die Plancksche Formel (34). Diese Ableitung gab uns nebenbei noch eine der wichtigsten Formeln der modernen Physik, deren fundamentale Bedeutung sich im nächsten Kapitel erweisen wird, nämlich die Formel (46). Sie sagt uns, daß bei jedem Übergang eines

Systems aus einem möglichen Zustand in einen anderen genau ein Quantum von Strahlungsenergie ausgesandt oder absorbiert wird. Natürlich bezieht sich dies auf den betrachteten Fall des stationären Zustandes zwischen den Systemen und der sie umgebenden Strahlungsenergie.

Wie gesagt, enthält die A. Einsteinsche Schrift noch weiteres wissenschaftliches Material, das vielleicht nicht weniger wichtig ist. Einstein zeigt, daß bei der beschriebenen Gegenwirkung zwischen Materie und Strahlungsenergie unter ihnen auch ein Austausch von Impulsen statthaben muß. Ein solcher Austausch darf die Verteilung der Geschwindigkeiten der Systeme, die sich infolge der gegenseitigen Kollisionen zwischen ihnen von selbst einstellt, nicht ändern. A. Einstein beweist, daß dies nur dann möglich ist, wenn die Energieausstrahlung  $E_m - E_n$  bei einem Übergang des Systems aus dem Zustand  $S_m$  in den Zustand  $S_n$  nicht in Gestalt von kugelförmigen Wellen, d. h. gleichmäßig nach allen Seiten, vor sich geht, sondern lediglich in einer bestimmten Richtung, die statistisch nach den Gesetzen der zufälligen Vorgänge bestimmt wird. Eine solche einseitige Strahlung wird als Punktstrahlung oder Nadelstrahlung bezeichnet. Besonders wichtig ist Einsteins Hinweis, daß eine derartige Anschauung über die Aussendung und die Absorption von Strahlungsenergie notwendig zur Lehre über die Atomstruktur dieser Energie führt, d. h. zu der Theorie der Lichtquanten, über die wir im vorhergehenden § 4 einiges vorausgeschickt haben und der wir Kap. 10 widmen werden.

#### Literatur.

##### Zu § 1.

W. Nernst und Th. Wulf: Verh. d. D. Phys. Ges. 1919, S. 294.

H. Rubens und G. Michel: Berl. Ber. 1921, S. 590; Phys. Zeitschr. 1921, S. 569.

G. Michel: Zeitschr. f. Phys. 9, 285, 1922.

W. Nernst: Verh. d. D. Phys. Ges. 18, 83, 1916.

##### Zu § 2.

A. Eucken: Phys. Chem. 100, 92, 1922.

K. Bennewitz und F. Simon: Zeitschr. f. Phys. 16, 183, 1923.

F. A. Lindemann: Phys. Zeitschr. 1910, S. 609.

##### Zu § 3.

A. Sommerfeld: Ann. d. Phys. (4) 51, 1, 1916.

P. S. Epstein: ebenda (4) 50, 489, 1916; 51, 168, 1916.

K. Schwarzschild: Berl. Ber. 4. Mai 1916 (die Schrift erschien am 11. Mai, dem Todestage des Autors).

A. Einstein: Verh. d. D. Phys. Ges. 1917, S. 82.

P. Ehrenfest: Proc. Acad. Amsterdam 16, 501, 1914; 19, 576, 1916; Phys. Zeitschr. 1914, S. 657; Ann. d. Phys. (4) 51, 327, 1916; Phil. Mag. 33, 500, 1917.

- K. Försterling: Zeitschr. f. Phys. **25**, 253, 1924.  
J. A. Krutkoff: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **50**, Phys. Abt., S. 83—171.  
Berlin (sic!) 1921.

Zu § 4.

- A. Einstein: Ann. d. Phys. (4) **17**, 133, 1905; **20**, 199, 1906; Arch. Sc. phys. **29**, 525, 1910.  
H. A. Lorentz: Phys. Zeitschr. 1910, S. 349.  
M. Wolfke: Verh. d. D. Phys. Ges. 1913, S. 1123, 1215; 1914, S. 4.

Zu § 5.

- A. Einstein: Mitt. der Phys. Ges. Zürich 1916, Nr. 18; Verh. d. D. Phys. Ges. 1916, S. 318; Zeitschr. f. Phys. 1917, S. 121.

## Drittes Kapitel.

### Der Bau des Atoms.

**§ 1. Die Ordnungszahl des Elementes.** Dieses Kapitel widmen wir einer der wichtigsten Fragen der modernen Physik; sie ist erst im 20. Jahrhundert aufgetaucht und hat sich bereits in einer kolossalen Weise entwickelt. Den Hauptanstoß zu dieser Entwicklung der neuen Lehre gaben 1913 die genialen Arbeiten des dänischen Forschers Niels Bohr. Bestrebt, jene verborgenen Seiten der physikalischen Erscheinungen zu erforschen, in denen die unserer Beobachtung unzugänglichen Urquellen derselben zu suchen sind, warf die Wissenschaft bereits im Altertum die Frage nach dem Bau der Materie auf. Sie zeigte zuerst, daß die Materie allgemein aus Molekülen besteht und diese aus Atomen. Ein Jahrhundert lang erforschte sie die Einzelheiten dieses Baues der Materie, und diese Arbeit ist, wie man wohl sagen kann, von der Chemie geleistet worden. Erst in unserem Jahrhundert hat sich die Wissenschaft kühn entschlossen, den nächsten Schritt zu wagen, und sie stellte die Frage nach dem Bau des Atoms. Hierbei, und das ist bedeutsam, ist die ganze Arbeit von der Physik geleistet. Sie entdeckte und erforschte die mannigfaltigen Erscheinungen, die dazu führten, zuerst überhaupt die Frage nach dem Bau des Atoms zu stellen und dann diese Frage zu lösen. Sie war es auch, die alle Folgerungen aufdeckte, zu denen die neue Atomlehre führt, und auf diese Weise sind die Erklärungen für viele Tatsachen und Erscheinungen gefunden worden, die bis dahin als rätselhaft galten und aller Versuche, sie in den Rahmen einer logisch aufgebauten Theorie zu zwingen, spotteten.

Es besteht für uns keine Notwendigkeit, bei den teilweise längst erforschten Tatsachen und Erscheinungen zu verweilen, die, wie gesagt, den wissenschaftlich schöpferischen Geist gezwungen haben, sich der Frage nach dem Bau oder der „Struktur“ der Atome chemischer Elemente zuzuwenden. Alle diese Erscheinungen wiesen in gleicher Weise darauf hin, daß die Atome elektrische Ladungen enthalten. Hierher gehören vor allem die Elektrolyse, die Gasionisation und die radioaktiven Umwandlungen. Diese Erscheinungen wurden in verschiedenen Bänden des „Lehrbuches der Physik“ behandelt, doch müssen wir in diesem Buch auf einige von ihnen zurückgreifen.

Wir halten es für nötig, die Aufmerksamkeit unserer Leser vor allem auf das klassische Werk des Münchener Professors A. Sommerfeld, „Atombau und Spektrallinien“, hinzuweisen, dessen vierte Auflage 1924 erschienen ist; die erste Auflage erschien 1920; die vierte enthält 862 Seiten. Wir wollen dieses Werk fürderhin folgendermaßen zitieren: „Sommerfeld, A. u. S.“ Mit der größten Ausführlichkeit sind darin alle Fragen dargelegt, die mit der Lehre von der Struktur der Atome zusammenhängen, und wir werden uns in der Folge sehr oft auf dies Werk beziehen.

Es sei an einige Fragen erinnert, denen wir später noch viel Platz werden einräumen müssen, die jedoch, wenn auch teilweise sehr kurz, bereits in den vorhergehenden Bänden berührt wurden. Hierher gehört die Ordnungszahl des Elements. In Bd. V (Kapitel über radioaktive Erscheinungen) wurde sie Atomzahl benannt und mit dem Buchstaben  $N$  bezeichnet. Wir wollen sie mit  $Z$  bezeichnen. In nur kurzen Worten wurde in Bd. V erwähnt, daß diese Zahlen für fast alle Elemente Ende 1913 von dem jungen englischen Forscher Moseley (im Kriege gefallen) bestimmt wurden. Die Methode, nach der es gelang, diese Bestimmung durchzuführen, wird im 6. Kapitel betrachtet werden, hier wollen wir nur daran erinnern, um was es sich handelt.

Als D. J. Mendelejeff am Ende der sechziger Jahre des verflornten Jahrhunderts zum ersten Male seine periodische Tabelle der chemischen Elemente aufstellte und sich selbst sowie die russische Wissenschaft mit unvergänglichem Ruhm bedeckte, hätte er alle Elemente, vom Wasserstoff bis zum Uran, numerieren können, wobei er wahrscheinlich auch die Elemente berücksichtigt hätte, die noch nicht entdeckt waren, deren Vorhandensein er jedoch voraussah, und dennoch wäre die Zahl der Elemente bedeutend geringer gewesen als die der heute bekannten. Es ist klar, daß die Numerierung gar keinen Sinn gehabt hätte, denn die Nummern hätten jedesmal geändert werden müssen, sobald ein neues Element entdeckt wurde und auf den ihm zukommenden Platz der allmählich immer länger werdenden Reihe der Elemente gesetzt werden mußte. Die Nummer eines Elements, die wir heute als seine Ordnungszahl bezeichnen, konnte keine theoretische Bedeutung haben, besonders für Elemente, die in den letzten Perioden stehen.

Die Ordnungszahl des Urans hätte bei jeder Entdeckung eines neuen Elements geändert werden müssen. Wie gesagt, fand 1913 ein Umschwung statt, als Moseley gezeigt hatte, daß die Erforschung der Röntgenstrahlen, die von einem gegebenen Element ausgesandt werden, zu einer genauen Bestimmung der Ordnungszahl dieses Elements dienen kann. Diese Forschungen und ihre Theorie sollen im 6. Kapitel dargelegt werden. Vorläufig nehmen wir es als Tatsache hin, daß die Ordnungszahlen der Elemente ganz unabhängig von der Anzahl der zur



zeit bekannten Elemente bestimmt werden können. Es erwies sich dabei, daß es bis zum Uran (inklusive) 92 verschiedene Elemente gibt.

In den vorhergegangenen fünf Bänden hat das System von Mendelejew fast keine Rolle gespielt, und wir haben es gar nicht erwähnt, denn es gehörte zur reinen Chemie. Jetzt dagegen gehört es zur Physik, und wir bringen es in der Gestalt, wie es heute (1926) erscheint und müssen über dieses System einige Worte sagen. Sieben Perioden sind in horizontalen Reihen geordnet. Acht Gruppen und die Nullgruppe werden von vertikalen Rubriken dargestellt. Durchschreitet man nacheinander alle Perioden, so zeigt es sich, daß die Elemente fast vollkommen nach anwachsenden Atomgewichten geordnet sind (Ausnahmen siehe unten). In jeder Periode zeigen die Elemente eine gewisse Ordnung, die durch ihre chemischen Eigenschaften bestimmt ist, von denen eine z. B. durch die Formel des höchsten Oxyds, das für das betreffende Element möglich ist, charakterisiert wird. Bei der Wahl der Elemente, die am Anfang der Perioden stehen (erste Gruppe), ist eine gewisse Willkür zulässig.

Gegenwärtig beginnt man jede Periode gewöhnlich mit einem alkalischen Metall und beschließt sie mit einem Edelgas. Die erste Periode spielt eine besondere Rolle; sie enthält nur zwei Elemente: den Wasserstoff und das Helium. Die zweite Periode enthält die Elemente vom Lithium bis zum Neon, die dritte vom Natrium bis zum Argon, wobei jede Periode 8 Elemente umfaßt. Die vierte Periode (vom Kalium bis zum Krypton) und die fünfte (vom Rubidium bis zum Xenon) enthalten je 18 Elemente. Die sechste Periode umfaßt 32 Elemente vom Caesium bis zur Emanation; hierher gehören 14 sogenannte seltene Erden, vom Cerium (Ce 58) bis zum Lutetium (Lu 71). Endlich enthält die siebente Periode nur 6 Elemente; es ist jedoch möglich, daß sie unvollständig ist, daß es noch Elemente gibt (oder gab), die hierher gehören und deren Atomgewicht größer ist als das des Urans. Es ist von Interesse, daß die Zahlen 2, 8, 18, 32 in der Gestalt  $2n^2$  dargestellt werden können, d. h. als  $2 \cdot 1^2$ ,  $2 \cdot 2^2$ ,  $2 \cdot 3^2$ ,  $2 \cdot 4^2$  oder, was dasselbe ist ( $2n^2 = n \cdot 2n$ ), als  $1 \cdot 2$ ,  $2 \cdot 4$ ,  $3 \cdot 6$ ,  $4 \cdot 8$ . Die Zahlen, die in der Tabelle unter dem Zeichen der Elemente stehen, bedeuten die auf rein chemischem Wege bestimmten Atomgewichte  $A$ . Die in der Tabelle links vom Zeichen des Elements stehenden Zahlen sind die Ordnungszahlen  $Z$ , die auf rein physikalischem Wege bestimmt wurden.

An vier Stellen der Tabelle bemerken wir, daß die Vergrößerung der Ordnungszahl  $Z$  um Eins nicht einer Vergrößerung, sondern einer Verringerung des Atomgewichts  $A$  entspricht, nämlich: Argon ( $Z = 18$ ,  $A = 39,88$ ) und Kalium ( $Z = 19$ ,  $A = 39,10$ ), Kobalt ( $Z = 27$ ,  $A = 58,97$ ) und Nickel ( $Z = 28$ ,  $A = 58,68$ ), Tellur ( $Z = 52$ ,  $A = 127,5$ ) und Jod ( $Z = 53$ ,  $A = 126,92$ ), Thorium ( $Z = 90$ ,

Das periodische System der Elemente (1926) von D. J. Mendelejeff.

Perioden	Reihen	Gruppe I a b	Gruppe II a b	Gruppe III a b	Gruppe IV a b	Gruppe V a b	Gruppe VI a b	Gruppe VII a b	Gruppe VIII	(0)				
I	1	1 H 1,0078								2 He 4,00				
II	2	3 Li 6,94	4 Be 9,01	5 B 10,82	6 C 12,00	7 N 14,008	8 O 16,000	9 F 19,00		10 Ne 20,2				
III	3	11 Na 23,00	12 Mg 24,32	13 Al 27,1	14 Si 28,06	15 P 31,04	16 S 32,07	17 Cl 35,458		18 A 39,88				
IV	4	19 K 39,10	20 Ca 40,07	21 Sc 45,1	22 Ti 48,1	23 V 51,0	24 Cr 52,0	25 Mn 54,93	26 Fe 55,84	27 Co 58,97	28 Ni 58,68			
	5	29 Cu 63,57	30 Zn 65,37	31 Ga 69,72	32 Ge 72,5	33 As 74,96	34 Se 79,2	35 Br 79,92		36 Kr 82,9				
V	6	37 Rb 85,45	38 Sr 87,63	39 Y 88,7	40 Zr 90,6	41 Nb 93,5	42 Mo 96,0	43 Ma	44 Ru 101,7	45 Rh 102,9	46 Pd 106,7			
	7	47 Ag 107,88	48 Cd 112,4	49 In 114,8	50 Sn 118,7	51 Sb 121,8	52 Te 127,5	53 J 126,92			54 X 130,2			
	8	55 Cs 132,8	56 Ba 137,4	57 La 138,9	58 Ce 140,2	59 Pr 140,9	60 Nd 144,3	61* 150,4	62 Sm 152,0	63 Eu 157,3	64 Gd 159,2	65 Tb 162,5	66 Dy	
VI	9	67 Ho 163,5	68 Er 167,7	69 Tu 169,4	70 Yb 173,5	71 Lu 170,0	72 Hf 173,8	73 Ta 181,5	74 W 184,0	75 Re	76 Os 190,9	77 Ir 193	78 Pt 195,2	
	10	79 Au 197,2	80 Hg 200,6	81 Tl 204,4	82 Pb 207,2	83 Bi 209,0	84 Po (210,0)	85*						86 Em (222,0)
VII	11	87* —	88 Ra 225,97	89 Ac (226)	90 Th 232,1	91 Pa (230)	92 U 238,2							

$A = 232,15$ ) und Protaktinium ( $Z = 91$ ,  $A = 230$ ). Von den 92 Elementen, die es geben muß, waren bis 1925 nur 87 bekannt, die anderen fünf mit den Ordnungszahlen 43, 61, 75, 85 und 87 waren unbekannt. Im Frühjahr 1925 entdeckten die Berliner Forscher W. Noddack, Ida Tacke und O. Berg zwei Marganhomologe, die sie Masurium (Ma) und Rhenium (Re) nannten. Ihre Ordnungszahlen sind 43 und 75. Die restlichen drei (sofern sie auf der Erde überhaupt existieren) sind noch nicht entdeckt. Ihre Ordnungszahlen sind in der Tabelle mit Sternchen versehen. Es sind das 61, 85 und 87. Bei  $Z = 72$  befand sich früher das Element Thulium II; im Jahre 1922 jedoch wurde in Kopenhagen von den dänischen Forschern Paneth und Hevesy ein neues Element entdeckt, das nach dem latinisierten Namen für Kopenhagen — Hafnia — Hafnium (Hf) genannt wurde. Für dieses Element ist  $Z = 72$ ; seinen chemischen Eigenschaften nach steht es dem Zirkonium (Zr) sehr nahe; Thulium II existiert nicht. Vergleicht man die Atomgewichte  $A$  mit den Ordnungszahlen  $Z$ , so sieht man, daß bei geringem  $Z$  die Ordnungszahl  $Z$  annähernd, zuweilen auch ganz genau, dem halben Atomgewicht  $A$  gleich ist, so daß man

$$Z = \frac{1}{2} A \dots\dots\dots (1)$$

erhält; siehe z. B. C, N, O, Ne, Mg, Li, S und Ca. Je größer  $Z$  und  $A$ , um so mehr übertrifft das Atomgewicht die Größe  $2Z$ ; beim Uran haben wir bereits  $A = 2,6 Z$ .

Die Bedeutung des periodischen Systems besteht nicht nur darin, daß die chemischen Eigenschaften der Elemente periodische Funktionen des Atomgewichtes sind. Es erweist sich, daß auch eine ganze Reihe von physikalischen Eigenschaften der Elemente mit ihrer Verteilung im periodischen System unzweifelhaft zusammenhängt. Hier hat man jedoch zwei Fälle eines solchen Zusammenhanges voneinander zu unterscheiden, die ganz verschiedenen Charakter besitzen. Im ersten Falle ist die betrachtete Eigenschaft des Elements einer gewissen, mehr oder weniger offensichtlichen Periodizität unterworfen, die den Perioden der Mendelejeffschen Tabelle parallel verläuft. Hierher gehören das Atomvolumen, d. h. das Volumen eines Grammatoms des Elements, der Koeffizient der Kompression, der Koeffizient der Wärmeausdehnung, die Größe  $1 : T$ , wo  $T$  die absolute Schmelztemperatur ist, die elektrische Leitfähigkeit, die magnetische Kapazität und einige andere physikalische Größen. Im zweiten Falle ist in den Eigenschaften der Elemente keine Spur von Periodizität zu entdecken.

Die physikalischen Größen, welche diese Eigenschaften charakterisieren, ändern sich mehr oder weniger allmählich, wenn man die Reihe der Elemente in Richtung der anwachsenden (oder abnehmenden)

Ordnungszahlen durchschreitet. Späterhin werden wir sehen, worin die wahre Ursache dieses tiefgreifenden Unterschiedes zwischen den Abhängigkeiten der beiden Gruppen von physikalischen Eigenschaften der Elemente von der Stellung derselben im periodischen System von Mendelejeff zu suchen ist.

**§ 2. Einige vorläufige Fragen.** In § 1 war gesagt, daß wir uns einiger Fragen erinnern müssen, die zwar in den vorhergehenden Bänden erwähnt wurden, jedoch nur sehr kurz. Die eine dieser Fragen, die nach der Ordnungszahl der Elemente, ist eben besprochen worden. Wir gehen jetzt zu den anderen über.

I. Die Isotopen. Im Kapitel über die Radioaktivität (Bd. V) ist bereits über die Isotopen gesprochen worden, doch kam diese Bezeichnung nicht vor. Wir lernten damals das Verschiebungsgesetz bei radioaktiven Umwandlungen kennen, das gleichzeitig von Fajans und Soddy entdeckt wurde. Nach diesem Gesetz hat die Absonderung eines  $\alpha$ -Teilchens eine Verringerung der Ordnungszahl des Elements um zwei Einheiten im Gefolge, bei Absonderung eines  $\beta$ -Teilchens dagegen wird diese Zahl um Eins größer. Dieser Umstand machte die Bestimmung der Ordnungszahlen  $Z$  aller radioaktiven Elemente möglich. Es erwies sich, daß für solche Elemente  $Z$  verschiedene Werte von  $Z = 81$  bis  $Z = 92$  annimmt, wobei für  $Z = 85$  und  $87$  vorläufig die entsprechenden Stoffe noch nicht bekannt sind. Mithin müssen in den 10 Zellen des periodischen Systems außer Tl, Pb, Bi, Th und U noch 37 radioaktive Elemente Platz finden, im ganzen also 42 Elemente. Es ist klar, daß in ein und derselben Zelle, d. h. unter ein und derselben Ordnungszahl  $Z$ , mehrere verschiedene Stoffe (bis zu sieben und sogar bis zu acht) stehen müssen. Stoffe, welche die gleiche Ordnungszahl  $Z$  besitzen, nennt man Isotopen. Diese Bezeichnung drückt durchaus nicht irgend eine Eigenschaft dieser Stoffe aus, sondern charakterisiert bloß ihre Zugehörigkeit zu einer Gruppe, die man auch zuweilen Plejade nennt.

In jeder Plejade gilt der langlebigste Stoff sozusagen als Hauptrepräsentant. Als solche erscheinen Tl, Pb, Bi, Po, Em, Ra, Ac, Th, Pa und U. Man ist übereingekommen, von den Isotopen des Thalliums, des Bleis, des Wismuts usw. zu sprechen. Alle Isotopen der gleichen Plejade besitzen vollkommen gleiche chemische Eigenschaften, so daß es auf chemischem Wege unmöglich ist, sie voneinander zu trennen. Sie unterscheiden sich jedoch durch ihre Atomgewichte  $A$ , d. h. ihre Atome besitzen verschiedene Massen. Dieser Unterschied kann sehr bedeutend sein; so schwanken z. B. für die Isotopen des Bleis, für die  $Z = 82$  ist, die Atomgewichte zwischen  $A = 206,2$  (Ra G) und  $A = 214$  (Ra B), während das gewöhnliche Blei ein  $A = 207,2$  besitzt. Die physikalischen Eigenschaften der Isotopen sind offenbar auch alle

völlig gleich, außer denjenigen, die von der Atommasse abhängen. Neben den Isotopen, die gleiches  $Z$ , jedoch verschiedene  $A$  haben, finden wir jetzt Elemente, die gleiches Atomgewicht, aber verschiedene  $Z$  besitzen und daher über völlig verschiedene chemische Eigenschaften verfügen, wie z. B. Po ( $Z = 84$ ) und Ra D ( $Z = 82$ ), für die  $A = 210$  ist. Po gehört aber der sechsten Gruppe, Ra D (Bleiisotop) dagegen der vierten an, so daß sie chemisch ebenso verschieden sind wie z. B. Sauerstoff und Kohlenstoff.

Ein andauernder Streit, der jetzt endlich gelöst zu sein scheint, ist durch die Frage hervorgerufen worden, ob die einzelnen Isotopen der gleichen Plejade als verschiedene Elemente oder als Abarten des gleichen Elements anzusehen sind. Fajans hielt sich noch 1921 in der dritten Auflage seines Werkes „Die Radioaktivität“ an die erste Auffassung. In der vierten Auflage (1922) jedoch geht er zu der zweiten über, die von Paneth u. a. verfochten wurde und heute wohl von allen Forschern angenommen ist. Sommerfeld hat sich 1922 in der dritten Auflage von A. u. S. sehr scharf für die erste Lösung ausgesprochen. In der vierten Auflage ist die entsprechende Stelle fortgelassen, und Sommerfeld erwähnt die strittige Frage gar nicht mehr. Somit müssen wir auch jetzt wiederholen, daß es von H bis U 92 Elemente gibt, daß einige jedoch Abarten besitzen, die Plejaden von Isotopen darstellen.

Heute sind Isotopen von vielen nicht radioaktiven Elementen entdeckt. Diese wichtige Frage wird in Kap. 14 ausführlich behandelt werden.

II. Gesetzmäßigkeiten in den Spektren. Im Kapitel über die Dispersion (Bd. II) haben wir einen besonderen Paragraphen der Frage nach den Gesetzmäßigkeiten in den Spektren der leuchtenden Gase gewidmet. Auf dieses Kapitel verweisen wir die Leser, da es zu weit führen würde, wollte man diese Darlegungen hier wiederholen. Es soll nur an einige wenige Grundlagen erinnert werden, wobei wir vorläufig nur an Linienspektren denken. Als Charakteristik der Spektrallinie nehmen wir die Wellenlänge  $\lambda$  oder die Frequenz  $\nu$  (Anzahl der Schwingungen pro Sekunde) an. Statt  $\nu$  werden wir oft die sogenannte Wellenzahl  $n$  benutzen, d. h. die Anzahl der Wellen, die auf der Länge 1 cm Platz haben. Die Wellenlänge  $\lambda$  wird gewöhnlich in Ångström ausgedrückt und mit Å (norwegischer Buchstabe, der wie O ausgesprochen wird) bezeichnet; theoretisch ist  $1 \text{ Å} = 10^{-8} \text{ cm}$ . Heute benutzt man öfters die Bezeichnung I. Å, die „Internationale Ångström“ bedeutet und deren Größe ein für allemal dadurch festgelegt ist, daß die Wellenlänge  $\lambda$  der roten Cadmiumlinie

beträgt.  $\lambda = 6438,4696 \text{ I. Å} \dots \dots \dots (2)$

Im sichtbaren Teil des Spektrums drückt man auch heute die Wellenlängen öfters in Längeneinheiten  $\mu = 0,001 \text{ mm} = 10^{-4} \text{ cm} = 10^4 \text{ \AA}$  aus; im infraroten Teil des Spektrums benutzt man stets die Größe  $\mu$ . In letzter Zeit mißt man die Wellenlängen der Röntgenstrahlen in einer neuen Einheit:

$$X = 10^{-3} \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ mm} = 10^{-11} \text{ cm} \dots \dots \dots (2a)$$

Die Wellenzahl  $n$  ist offenbar gleich

$$n = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \dots \dots \dots (2b)$$

wo  $c$  die Lichtgeschwindigkeit ist; hier muß  $\lambda$  in Zentimetern eingesetzt werden, wenn man, wie üblich,  $c = 3 \cdot 10^{10} \text{ cm/sec}$  setzt. Ist aber  $\lambda$  in Ångström ausgedrückt, so ist

$$n = \frac{10^8}{\lambda} \dots \dots \dots (3)$$

Im sichtbaren Teil des Spektrums ändert sich die Wellenzahl  $n$  etwa von 13 000 (rotes Ende) bis 25 000; für den weit entfernten ultravioletten Strahl  $\lambda = 0,1 \mu = 1000 \text{ \AA}$  haben wir  $n = 100\,000$ . Für den infraroten Strahl  $\lambda = 10 \mu = 10^5 \text{ \AA}$  erhält man  $n = 1000$  und für den äußersten Strahl von  $\lambda = 300 \mu$  ein  $n = 33$ .

Es soll nicht wiederholt werden, was in Bd. II über die Serien der Spektrallinien und über die Serienformeln gesagt war. Wir führen nur einige grundlegende Tatsachen an, die für uns in diesem Kapitel von großer Wichtigkeit sein werden. Für die Wellenzahl und alle Linien der gleichen Serie haben wir Formeln von der Gestalt

$$n = F(i) - F(k) \dots \dots \dots (4)$$

wo  $F$  das Zeichen einer gewissen Funktion ist;  $i$  ist eine ganze Zahl, gleich 1, 2 oder 3, selten mehr als 3. Für alle Linien einer Serie ist  $F(i)$  eine konstante Zahl. Ferner ist  $k$  auch eine ganze Zahl, die für verschiedene Linien der gleichen Serie die Werte

$$k = i + 1, \quad i + 2, \quad i + 3 \text{ usw.} \dots \dots \dots (4a)$$

annimmt. Die Formel (4) ist nicht ganz richtig, wie wir später sehen werden.

Bei  $k = \infty$  haben wir stets  $F(k) = 0$  und  $n = F(i)$ , so daß  $F(i)$  die Wellenzahl des Serienendes auf der Seite der kleinen Wellenlängen (Grenze des Serienschwanzes) ist. Ferner bestimmt

$$n = F(i) - F(i + 1) \dots \dots \dots (4b)$$

die Wellenzahl des Serienanfangs, d. h. der ersten oder Kopflinie.

Die Wellenzahl  $n$  erweist sich als gleich der Differenz zweier Zahlen, die man Terme nennt. Es wird also jede Spektrallinie

durch zwei Terme bestimmt, deren Differenz die Wellenzahl und folglich auch die Wellenlänge dieser Linie ergibt. Wir erinnern noch an einige Daten, die sich auf die Spektren des Wasserstoffs und des Heliums beziehen.

Man unterscheidet zwei verschiedene Wasserstoffspektren, das linienarme oder das gewöhnliche und das linienreiche. Das erste erhält man, wenn die Strahlungsenergie von Wasserstoffatomen ausgestrahlt wird, während das zweite auftritt, wenn nicht dissoziierte Wasserstoffmoleküle strahlen. Uns interessiert hier nur das erste Spektrum, das linienarme. Wir nennen es so, weil es im sichtbaren Teil nur aus vier Linien besteht, die man gewöhnlich mit  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$ ,  $H_\gamma$  und  $H_\delta$  bezeichnet. Sie gehören der Balmerreihe an, die im ultravioletten Teil, theoretisch gesprochen, eine unendliche Zahl von Gliedern enthält. Die allgemeine Formel (4) nimmt für die Balmerreihe die Gestalt an:

$$n = R \left\{ \frac{1}{2^2} - \frac{1}{k^2} \right\} \dots \dots \dots (5)$$

Hier heißt  $R$  die Rydbergkonstante, wobei für Wasserstoff

$$R(\text{H}) = 109\,677,69 \dots \dots \dots (5a)$$

ist.

Vergleichen wir (5) mit (4), so sehen wir, daß für diese Serie  $i = 2$  ist. Bei  $k = 3, 4, 5$  und  $6$  erhalten wir die erwähnten vier sichtbaren Linien;  $k > 6$  ergibt das  $n$  für ultraviolette Linien. Bei  $k = \infty$  haben wir die Wellenzahl für die Grenze der ganzen Serie  $n = R : 4$ , woraus  $\lambda = 3647,0 \text{ \AA}$ . Öfters wünscht man eine Formel zu erhalten, die nicht die Wellenzahlen  $n$  der Spektrallinien einer Serie angibt, sondern die Zahlen  $\nu$  der Schwingungen pro Sekunde, wo, siehe (2 b),  $\nu = cn = 3 \cdot 10^{10} \cdot n$  ist. Hat man allgemein für  $n$  eine Formel von der Gestalt

$$n = R \{ f(i) - f(k) \} \dots \dots \dots (5b)$$

so erhält man für  $\nu$

$$\nu = R' \{ f(i) - f(k) \} \dots \dots \dots (5c)$$

wo

$$R' = cR = 3 \cdot 10^{10} R \dots \dots \dots (5d)$$

ist.

Für Wasserstoff ist

$$R' = 3,29 \cdot 10^{15} \dots \dots \dots (5e)$$

Vergleicht man (5) mit (4), so sieht man ferner, daß für die Balmerreihe

$$F(k) = \frac{R}{k^2} \dots \dots \dots (5f)$$

ist.

An Stelle von (5) können wir die allgemeine Formel

$$n = R \left\{ \frac{1}{i^2} - \frac{1}{k^2} \right\} \dots \dots \dots (6)$$

schreiben, wobei für die Balmerserie  $i = 2$  ist. Ersetzt man  $i = 2$  durch eine andere ganze Zahl und gibt, indem man diese konstant hält,  $k$  die Werte  $i + 1, i + 2$  usw., so erhält man die Wellenzahlen für andere Serien des Wasserstoffspektrums. Solcher Serien fand man drei; ihnen entsprechen die Zahlen  $i = 1, i = 3$  und  $i = 4$ . Die erste wird durch die Formel

$$n = R \left\{ \frac{1}{1^2} - \frac{1}{k^2} \right\} \dots k = 2, 3, 4 \dots \dots \dots (6a)$$

bestimmt.

Diese Serie gehört ganz dem ultravioletten Teil an; ihre Kopflinie (erste Linie) ( $k = 2, n = \frac{3}{4}R$ ) hat ein  $\lambda = 1215,7 \text{ \AA}$ ; die Grenze der Serie ( $k = \infty, n = R$ ) hat  $\lambda = 911,75 \text{ \AA}$ . Die zweite ( $i = 3$ ), d. h. im ganzen die dritte Wasserstoffserie, besitzt ein

$$n = R \left\{ \frac{1}{3^2} - \frac{1}{k^2} \right\} \dots k = 4, 5, 6 \dots \dots \dots (6b)$$

Sie liegt im infraroten Teil des Spektrums. Die ersten zwei Linien ( $k = 4$  und  $k = 5$ ) fand Paschen. Ihre Wellenlängen sind  $18751,3 \text{ \AA}$  und  $12817,5 \text{ \AA}$  ( $1,87513 \mu$  und  $1,28175 \mu$ ). Die Grenze der Serie liegt bei  $n = \frac{1}{9}R$ , d. h. bei  $\lambda = 8205,75 \text{ \AA}$ . Drei oder vier weitere Linien dieser Serie sind von F.S.Brackett (1922) gefunden worden. Letzterer entdeckte auch die ersten zwei Linien der vierten ( $i = 4$ ) Wasserstoffserie

$$n = R \left\{ \frac{1}{4^2} - \frac{1}{k^2} \right\} \dots k = 5, 6 \dots \dots \dots (6c)$$

Für  $i = 4, k = 5$  haben wir  $\lambda = 4,05 \mu$ , für  $i = 4, k = 6$  erwies sich  $\lambda$  gleich  $2,63 \mu$ . Die Grenze der Serie liegt bei  $n = \frac{1}{16}R$ , d. h. bei  $\lambda = 1,459 \mu$ .

Im Spektrum des Heliums ist es gelungen, alle beobachteten Linien in Serien unterzubringen. Die eine von ihnen wird durch die Formel

$$n = 4R \left\{ \frac{1}{2^2} - \frac{1}{k^2} \right\} \dots k = 3, 4, 5 \dots \dots \dots (7)$$

bestimmt, die völlig analog (5) ist.

Vergleicht man (5) und (7), so sieht man, daß die Wasserstofflinien (5) mit den Linien der Heliumserie (7) zusammenfallen müssen, für die  $k$  eine gerade Zahl ist. In der Tat, setzt man  $k = 3, 4, 5 \dots$  in (5), so erhält man dieselben  $n$ , die (7) bei  $k = 6, 8, 10$  usw. liefert. Es zeigt sich jedoch, daß eine vollkommene Übereinstimmung der



Linien nicht beobachtet wird, wie dies aus nachfolgender Tabelle ersichtlich ist, wo die Wellenlängen in Ångström angegeben sind:

<i>k</i>	He	<i>k</i>	H
6	6560,1	3	6562,8 ( <i>H</i> α)
8	4859,3	4	4861,3 ( <i>H</i> β)
10	4338,7	5	4340,5 ( <i>H</i> γ)
12	4100,0	6	4101,7 ( <i>H</i> δ)

} . . . . . (8)

Die Heliumlinien sind gegen die Linien der Balmerreihe (5) zum violetten Ende des Spektrums etwas verschoben. Dies rührt daher, daß die Rydbergkonstante *R* für Helium etwas größer ist als die Zahl *R* (H), siehe (5a), des Wasserstoffs. Es zeigt sich, daß

$$R(\text{He}) = 109722,14 \dots \dots \dots (8a)$$

ist; (5a) und (8a) ergeben

$$\frac{R(\text{He})}{R(\text{H})} = 1,00041 \dots \dots \dots (8b)$$

Wir werden sehen, welche gewaltige Bedeutung für die Theorie die Formel (8b) besitzt. Der Vollständigkeit halber führen wir noch die rein theoretische Grenzzahl

$$R = R_\infty = 109737,11 \dots \dots \dots (8c)$$

an, deren Bedeutung und Ermittlung später betrachtet werden sollen. Im allgemeinen haben die Serienformeln des Heliums die Gestalt

$$n = 4R \left\{ \frac{1}{i^2} - \frac{1}{k^2} \right\} \dots k = i + 1, \quad i + 2 \dots \dots (9)$$

Rydberg gelang die äußerst wichtige Entdeckung, daß die Zahl  $R = R_\infty$  als Faktor in allen Serienformeln auftritt, die zu Spektren von beliebigen Elementen gehören; daher wird diese Zahl die Rydbergkonstante genannt. Es zeigt sich jedoch, daß die Terme, aus denen die Serienformeln von der Gestalt (4) entstehen, nur für H und He die einfache Form (4) und (9) besitzen. Für andere Elemente sind die Serienformeln komplizierter. Man hat zu verschiedenen Zeiten dafür verschiedene Formeln in Vorschlag gebracht. Von besonderer Wichtigkeit sind hier die von Rydberg und Ritz vorgeschlagenen Formen der Terme. Zu diesen gehören außer der ganzen Zahl *i* (oder *k*) noch andere Konstanten, die wir mit  $\mu$  und  $\sigma$

bezeichnen wollen. Die Terme selbst bezeichnen wir symbolisch mit  $(i, \mu)$  und  $(i, \mu, \sigma)$ ; sie haben folgende Gestalt:

$$\text{Rydberg} \dots F(i) = (i, \mu) = \frac{R}{(i + \mu)^2} \dots \dots \dots (10)$$

$$\text{Ritz} \dots \dots F(i) = (i, \mu, \sigma) = \frac{R}{\{i + \mu + \sigma(i, \mu)\}^2} \dots (11)$$

In der letzten Formel tritt der ganze Term  $F(i) = (i, \mu)$  in dem zweiten Zusatzglied des Nenners auf. Sommerfeld hat die Ritzsche Formel verallgemeinert und verlieh ihr die Gestalt

$$(i, \mu) = \frac{R}{\{i + \mu + \sigma(i, \mu) + \sigma'(i, \mu)^2 + \dots\}} \dots \dots (11a)$$

Wir wiederholen das in Bd. II über das von Ritz (1908) gefundene Prinzip der Kombination von Termen (Ritzsches Prinzip) Gesagte. Ritz' Gedanke beruht darauf, daß jeder einzelne Term quasi für sich selbst Existenz und Bedeutung besitzt, so daß man zwei verschiedenen Serien zwei Terme entnehmen kann und, ihre Differenz bildend, die Wellenzahl  $n$  einer Spektrallinie erhält, die, wie es sich zeigt, in vielen Fällen, jedoch nicht immer, tatsächlich existiert. Auf diese Weise konnte man die Entstehung von vielen einzelnen Linien erklären, die sich in keine Serien zwingen lassen; man nennt sie Kombinationslinien. In der Folge werden wir die wahre physikalische Bedeutung der Terme kennenlernen, und das wird uns die Entstehung des Kombinationsprinzips erklären.

Die Fragen nach den verschiedenartigen Serien, der Hauptserie, der ersten Neben- oder diffusen Serie, der zweiten Nebenserie, nach den aus einfachen Linien, aus Dubletts und Triplets bestehenden Serien, nach den Zusammenhängen zwischen ihnen, nach den Gruppen der Serien und den Methoden ihrer symbolischen Bezeichnung sind in Bd. II betrachtet worden. Auf diesen Band verweisen wir unsere Leser.

Dasselbe läßt sich von der interessantesten Frage, nach den Trabanten der Spektrallinien, sagen, worüber die Leser ausreichende Fingerzeige in Bd. II finden können. Die Existenz der Trabanten galt als eine völlig rätselhafte Erscheinung, bis es Sommerfeld gelang (1916), sie theoretisch, wenn auch nur für zwei später ausführlich zu betrachtenden Fällen, zu begründen.

III. Die Masse und die Energie eines bewegten Körpers. Im Kapitel über das Relativitätsprinzip (Bd. V) sind einige Formeln angeführt worden, die sich auf die Masse eines bewegten Körpers beziehen. Der Bequemlichkeit halber seien sie hier wiederholt. Es mögen bedeuten:  $m_0$  die Masse des ruhenden Körpers und  $m$  seine Masse in einem gewissen System, in welchem er sich mit einer Geschwindigkeit  $v$  bewegt, gleich-

gültig ob diese geradlinig oder krummlinig verläuft;  $c$  die Lichtgeschwindigkeit. In diesem Falle ist

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \beta^2}} \dots \dots \dots (12)$$

wo

$$\beta = \frac{v}{c} < 1 \dots \dots \dots (12a)$$

ist.

Die kinetische Energie  $E_k$  eines Körpers wird bestimmt durch die Formel

$$E_k = m_0 c^2 \left\{ \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} - 1 \right\} \dots \dots \dots (13)$$

Ist  $v$  gegenüber  $c$  sehr klein, so geht (13) in die Formel der alten Mechanik über:

$$E_k = \frac{1}{2} m_0 v^2 \dots \dots \dots (13a)$$

Jegliche Energie  $E$ , z. B. die Strahlungsenergie, besitzt eine Masse  $\mu$ , deren Größe durch die Formel

$$\mu = \frac{E}{c^2} \dots \dots \dots (14)$$

bestimmt wird, und umgekehrt ist jede ruhende Masse  $m_0$  äquivalent der ungeheuren Energiemenge

$$E = m_0 c^2 \dots \dots \dots (14a)$$

Die Formeln (13) und (14a) ergeben für den vollen Energievorrat  $E$  des bewegten Körpers

$$E = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \beta^2}} \dots \dots \dots (14b)$$

eine Formel, die bei  $v = 0$ , siehe (12a), in (14a) übergeht.

IV. Die potentielle Energie zweier Ladungen. In der Folge werden wir beständig mit Ladungen positiver und negativer Elektrizität zu tun haben. Es muß bemerkt werden, daß wir dabei Bezeichnungen benutzen werden, die von denen in Bd. IV (konstantes elektrisches Feld) etwas abweichen. Entsprechend werden uns auch einige Formeln etwas fremd anmuten. Wir bezeichneten z. B. in Bd. IV die Ladung mit dem Buchstaben  $\eta$  und versahen ihn in Gedanken mit dem Zeichen der entsprechenden Elektrizität, so daß  $\eta$  sowohl eine positive als auch negative Zahl sein konnte. Hier haben wir bereits im ersten Kapitel die Ladung des Elektrons mit  $e$  bezeichnet, dessen Zahlenwert in (18) des ersten

Kapitels gegeben wurde. Obwohl das Elektron einer Ladung negativer Elektrizität entspricht, haben wir  $e$  als eine positive Zahl betrachtet, die uns angibt, wieviel el.-st. oder el.-magn. Einheiten negativer Elektrizität ein Elektron enthält. In der Folge werden wir negative Ladungen in Elektronen ausdrücken, d. h. in der Gestalt  $qe$ , wo  $q$  eine ganze Zahl ist. Positive Ladungen werden mit dem Buchstaben  $E$  gekennzeichnet, der auch eine positive Zahl darstellt, wobei wir als Einheit eine solche positive Ladung setzen werden, die einem Elektron äquivalent ist. Diese Ladung führt heute den Namen Proton. Schreiben wir  $E = qe$ , wo  $q$  eine ganze Zahl ist, so sind  $E$  und  $e$  positive Zahlen, und unsere Gleichung besagt, daß die positive Ladung  $E$  äquivalent ist  $q$  Elektronen. Wir machen unsere Leser darauf aufmerksam, daß in englischen und amerikanischen Schriften und Büchern (z. B. Millikan, „Das Elektron“) die Bezeichnung „Elektron“ in gleicher Weise für die negative Elementarladung wie für die positive Ladung gebraucht wird.

Die potentielle Energie  $P$  zweier einander anziehenden Ladungen  $E$  und  $e$  (wo  $E$  und  $e$  positive Zahlen bedeuten), deren Abstand voneinander  $r$  beträgt, schreibt man jetzt meist in der Gestalt

$$P = -\frac{Ee}{r} \dots \dots \dots (15)$$

Diese Größe, und so muß es auch sein, nimmt zugleich mit der Entfernung  $r$  ab. Sie ist gleich der negativen Arbeit, die aufgewandt werden muß, um eine der Ladungen aus der Entfernung Unendlich in ihre Lage zu bringen. Logischer wäre es,

$$P = C - \frac{Ee}{r} \dots \dots \dots (15a)$$

zu setzen, wo  $C$  die maximale potentielle Energie der unendlich weit voneinander entfernten Ladungen bedeutet. Praktisch hat das Fortlassen des Gliedes  $C$  keine Bedeutung, denn es verschwindet durch Kürzen bei Berechnungen der Energieveränderung eines Systems.

V. Atommodelle, die vor 1913 in Vorschlag gebracht waren. In § 1 dieses Kapitels ist eine Reihe von Erscheinungen erwähnt worden, die unzweideutig beweisen, daß die Atome der chemischen Elemente eine zusammengesetzte Struktur besitzen, und daß ihrem Bestand unter anderem elektrische Ladungen in Gestalt von Elektronen angehören. Es sind nicht wenige Hypothesen über die Atomstruktur oder, wie man zu sagen pflegt, verschiedene „Atommodelle“ in Vorschlag gebracht worden. Wir wollen nur drei Modelle erwähnen, die in unserem Jahrhundert vor 1913 auftauchten. Das erste von ihnen stammt von Lord Kelvin (1902), der die Annahme machte, das Atom habe sphärische

Gestalt und sei gleichmäßig mit positiver Elektrizität angefüllt. In seinem Innern befinde sich eine solche Zahl von Elektronen, die der Ladung der ganzen Kugel gerade äquivalent ist. Dieses Modell wurde darauf in weitem Maße von J. J. Thomson ausgearbeitet; einige Zeit hindurch erfreute es sich eines großen Erfolges. J. J. Thomson erforschte die Gleichgewichtsbedingungen von verschiedenen Elektronengruppen im Innern der positiven Kugel, deren Dimensionen er als denen eines Atoms gleich, d. h. von der Ordnung  $10^{-8}$  cm, annahm. Wir wissen (Bd. I), daß ein Teilchen im Innern einer kompakten homogenen Kugel einer Kraft ausgesetzt ist, die auf den Mittelpunkt der Kugel gerichtet und der Entfernung des Teilchens von diesem Mittelpunkt proportional ist. Es folgt daraus, daß die Elektronen im Innern einer positiven Kugel harmonische Schwingungsbewegungen ausführen und dadurch eine Aussendung von Strahlungsenergie durch das Atom bewirken können. Eine solche Emission ergibt eine scharfe Spektrallinie. Unter anderem fand J. J. Thomson, daß die Anzahl der Elektronen im Atom ungefähr dem halben Atomgewicht gleich sein muß. H. A. Lorentz gelang es, vom J. J. Thomsonschen Modell ausgehend, eine Theorie des Zeemaneffektes aufzustellen. Dies Modell konnte jedoch die Gesetzmäßigkeiten in den Spektren nicht erklären, nicht einmal die einfachste — die Balmerische Wasserstoffformel. Es hatte auch nicht die Macht, die Starkesche Erscheinung (Zerlegung von Spektrallinien im elektrischen Felde) allseitig zu erklären. Endlich lieferte es in der Frage nach dem Durchgang der  $\alpha$ -Teilchen durch die Materie ein anderes Resultat als die berühmten Forschungen von Geiger und Marsden (1909 und 1913). Es sei nur bemerkt, daß ein  $\alpha$ -Teilchen innerhalb der Materie Ablenkungen erleidet, die  $90^\circ$  übersteigen können. Gerade diese Versuche und andere Überlegungen haben E. Rutherford (1911) dazu geführt, ein anderes Atommodell aufzustellen. Nach diesem Forscher besteht das Atom aus einem Kern positiver Elektrizität, um den Elektronen, wie Planeten um die Sonne, kreisen. Der Kern hat sehr geringe Abmessungen (von der Ordnung  $10^{-12}$  cm), in ihm ist aber fast die ganze Masse des Atoms konzentriert. Die Kernladung  $E$  ist äquivalent der Ladung aller Elektronen, die den Kern umkreisen. Ist die Anzahl der letzteren gleich  $z$ , so ist  $E = z \cdot e$ . Van der Broek (1913) hat als erster dem Gedanken Ausdruck verliehen, daß  $z = Z$  (siehe § 1 dieses Kapitels), d. h. daß die Anzahl der den Atomkern umkreisenden Elektronen der Ordnungszahl des Elements gleich ist. Erwähnt sei, daß das Modell von Rutherford nicht imstande ist, das Auftreten von einzelnen und scharfen (dünnen) Spektrallinien zu erklären.

### § 3. Die ursprüngliche Theorie von Bohr. Mögliche Bahnen.

Im Jahre 1913 erschienen drei Aufsätze des dänischen Forschers

Niels Bohr, in denen eine neue, geniale Theorie der Atomstruktur aufgestellt wurde. Mit diesem Augenblick begann eine neue Ära in der Geschichte der Physik, es entstand die Idee des Quantelns, die im letzten Kapitel dargelegt wurde, und die ganze gewaltige Wissenschaft, der Sommerfeld sein Werk A. u. S. gewidmet hat. Die Lehre von der Atomstruktur bildet ein untrennliches Ganzes mit der Lehre vom Entstehen der Spektren, wie dies aus dem Folgenden ersichtlich sein wird. Die Bohrsche Theorie von 1913 ist im Laufe der Zeit verschiedenen Abänderungen unterworfen worden. Man mußte sogar einige Grundgedanken dieser Theorie aufgeben. Wir halten es jedoch für notwendig, zuerst die Grundlagen der Bohrschen Theorie so zu bringen, wie sie 1913 entstand, um so mehr, als Moseley in seiner unsterblichen Arbeit über die Bestimmung der Ordnungszahlen der Elemente von ihr ausging. Moseleys Arbeit ist im ersten Kapitel erwähnt worden und soll im sechsten Kapitel, über die Röntgenstrahlen, ausführlich behandelt werden.

Bohr nimmt das von Rutherford vorgeschlagene Modell als Ganzes an, jedoch mit der van der Broekschen Ergänzung: das Atom eines Elements von der Ordnungszahl  $Z$  besteht aus einem Kern, dessen positive Ladung  $E$

$$E = Ze \dots \dots \dots (16)$$

beträgt.

Um diesen Kern kreisen  $Z$  Elektronen, wenn sich das Atom in neutralem Zustand befindet, d. h. wenn es kein Elektron verlor und keines aufnahm. Somit kreist um den Kern des Wasserstoffatoms nur ein Elektron, und es beträgt die Kernladung  $E = e$ ; im Heliumatom kreisen zwei Elektronen, und es ist  $E = 2e$ ; im Lithiumatom drei Elektronen, und es ist  $E = 3e$  usw. Der Atomkern des Urans wird von 92 Elektronen umkreist, und die Kernladung ist  $E = 92e$ . Dies bedeutet jedoch nicht, daß die Kerne nur diese Mengen positiver Elektrizität  $E = e, 2e, 3e \dots 92e$  enthalten. Nur im Wasserstoffatom ist  $E = e$ . In den Atomen anderer Elemente muß die positive Elektrizitätsmenge  $E'$  größer als  $E$  sein, und zwar aus folgendem Grunde: da die Masse des Elektrons sehr gering ist, siehe (31) des ersten Kapitels, so muß angenommen werden, daß fast die gesamte Masse  $A$  des Atoms (Atomgewicht) in seinem Kern konzentriert ist. Im Wasserstoffatom ist  $E' = E = e$ ; sein Kern enthält die Einheitsladung positiver Elektrizität, d. h. ein Proton, dessen Ladung gleich oder vielmehr äquivalent einer Elektronladung ist, dessen Masse jedoch etwa 1840mal so groß wie die des Elektrons ist, denn sie ist fast gleich der Masse des Wasserstoffatoms. Nehmen wir jetzt an, wir hätten ein Element vom Atomgewicht  $A$ . Aus einem später zu betrachtenden Grunde (die Isotopen der nicht-radioaktiven Stoffe) haben wir jetzt das Recht, alle Atom-

gewichte  $A$  als ganze Zahlen zu betrachten. Damit ein Atomkern die Masse  $A$  besitzen kann, muß er eine positive Elektrizitätsmenge  $E'$ , gleich  $A$  Protonen, haben, so daß wir

$$E' = A e \text{ Protonen} \dots \dots \dots (16a)$$

erhalten.

Jedoch beträgt die nach außen wirkende Kernladung  $E$ , die  $Z$  den Kern umkreisende Elektronen neutralisiert,  $Ze$ , wo  $Z$  gleich oder kleiner als  $\frac{1}{2}A$  ist. Daraus folgt, daß der Kern noch eine negative Elektrizitätsladung  $E''$  enthalten muß, wobei

$$E'' = (A - Z) e \text{ Elektronen} \dots \dots \dots (16b)$$

ist.

So ist für das Heliumatom  $A = 4$ ,  $Z = 2$ ; daraus folgt, daß der Kern des Heliumatoms 4 Protonen und 2 Elektronen enthält. Offenbar sind sie irgendwie ganz besonders fest miteinander verknüpft, denn sie stellen ein  $\alpha$ -Teilchen dar, das etwas sehr Stabiles ist. Somit besteht ein  $\alpha$ -Teilchen aus 4 Protonen und 2 Elektronen. Noch ein Beispiel: der Kern eines Chromatoms ( $A = 52$ ,  $Z = 24$ ) enthält 52 Protonen und 28 Elektronen. Das hier über die Zusammensetzung des Atomkerns Gesagte ist in Bohrs Schriften nicht enthalten. Doch haben wir uns bei dieser Frage etwas länger aufgehalten, um das Bild über die Zusammensetzung des Atoms zu vervollständigen. Die Gesamtzahl sowohl der Elektronen als auch der Protonen im Atom ist gleich dem Atomgewicht  $A$ .

Nachdem Bohr die allgemeine Gestalt des Rutherford'schen Modells angenommen hatte, stellte er drei Hypothesen auf, die übrigens eher als Postulate zu bezeichnen sind, und die ihrem Wesen nach gleich neu und der Kühnheit nach in gleicher Weise erstaunlich sind. Diese Postulate müssen wir jetzt kennenlernen. Bohr nimmt an, daß die Elektronen sich auf Kreisbahnen bewegen. Da diese Bewegung infolge ihrer Gegenwirkung mit dem Kern nach dem Coulombschen Gesetz in einer dem Schwergewichtsgesetz gleichen Form erfolgt, so müßte man im allgemeinen Fall Bewegungen auf elliptischen Bahnen erwarten. Später werden wir sehen, welche große Rolle dieser Ersatz der Kreisbahnen durch elliptische gespielt hat, vorläufig halten wir uns aber an die Kreisbahnen. Bohr führt den Begriff der möglichen und der nicht möglichen Bahnen ein. Die Bewegung der Elektronen auf den ersteren ist mehr oder weniger stabil, zuweilen auch völlig stabil und kann eine beliebig lange Zeit fort dauern. Eine Bewegung auf den anderen Bahnen erfolgt niemals. Die Halbmesser  $a_1, a_2, a_3 \dots a_k \dots$  der möglichen Bahnen werden durch das nun folgende erste Postulat bestimmt.

Erstes Postulat: Eine Bewegung der Elektronen kann nur auf solchen Bahnen erfolgen, auf denen das Moment der Be-

wegungsgröße des Elektrons gleich ist einem ganzen Vielfachen von  $\frac{h}{2\pi}$ , wo  $h$  die Plancksche Konstante ist. Dies liefert die Gleichung

$$m v_k a_k = k \frac{h}{2\pi} \dots \dots \dots (17)$$

wo  $m$  die Masse des Elektrons und  $v_k$  seine Geschwindigkeit auf der  $k$ -ten möglichen Bahn bedeuten. Formel (17) ist identisch mit der Formel (23) des zweiten Kapitels, doch darf natürlich nicht vergessen werden, daß die Idee des Quantelns vor 1913 noch fast gar nicht existierte, und daß die Bohrsche Formel (17) das erste Beispiel für eine bewußte Wahl von möglichen Zuständen eines Systems durch Quanteln darstellt. Die Größe  $k$  in (17) werden wir als Ordnungszahl der Bahn betrachten, gerechnet von der dem Kern am nächsten gelegenen mit dem Radius  $a_1$ ; ist  $k > i$ , so ist  $a_k > a_i$ .

Die klassische Elektrodynamik lehrt, daß ein mit Beschleunigung bewegtes Elektron, gleichviel ob die Beschleunigung tangential oder normal (Bd. I) erfolgt, ununterbrochen Strahlungsenergie aussenden muß, indem es darauf seine Bewegungsenergie aufwendet. Letztere muß schließlich aufgebraucht sein. Bohr führt folgendes Postulat ein:

Zweites Postulat: Bewegt sich ein Elektron auf einer der möglichen Bahnen, die der Bedingung (17) entsprechen, so sendet es keinerlei Strahlung aus. Die Gesetze der klassischen Elektrodynamik lassen sich auf dieses Elektron nicht anwenden! Bis jetzt ist es nicht gelungen, diese kühne Hypothese auch nur irgendwie zu begründen.

Ferner nimmt Bohr an, daß einzelne Elektronen von einer der möglichen Bahnen auf eine andere übergehen, oder wie man öfters sagt, springen können. Wir werden sehen, daß der ganze Energievorrat  $J$  des Atoms von der Bahn abhängt, auf der sich das Elektron befindet, und daß die Energie um so größer ist, je größer die Ordnungszahl der Bahn. Bezeichnen wir die der  $i$ -ten und der  $k$ -ten Bahn entsprechenden Energien mit  $J_i$  und  $J_k$ , so haben wir bei

$$k > i \dots J_k > J_i \dots \dots \dots (17a)$$

Das Elektron kann von selbst, d. h. ohne äußere Einwirkung, von einer Bahn auf eine beliebige andere, die dem Kern näher liegt, springen, z. B. von der  $k$ -ten auf die  $i$ -te. Dabei verringert sich der ganze Energievorrat des Atoms um die Größe  $J_k - J_i$ . Ein Übergang des Elektrons in entgegengesetzter Richtung, wobei es sich vom Kern entfernt, hat eine Vergrößerung der Energie des Atoms im Gefolge, kann daher nur durch eine äußere Einwirkung auf das Elektron hervorgerufen werden. Dabei muß dem Atom von außen ein Energiezuwachs  $J_k - J_i$



zukommen. Je größer bei gegebenem  $i$  die Differenz  $k - i$ , um so energischer muß die äußere Einwirkung erfolgen und um so größer muß die zufließende Energie sein, die vom Atom absorbiert wird. Die größte Einwirkung muß aufgebracht werden, um das Elektron ganz aus dem Bereich des Atoms hinauszuschleudern; dies ist der Fall der Ionisation des Atoms, nach welcher die Kernladung von den umgebenden Elektronen nicht mehr neutralisiert wird und das ganze Atom als positiv elektrisiert erscheint, und zwar mit einer Ladung, die einem Elektron äquivalent ist. Die allergrößte Arbeit wird aufgewandt, wenn ein Elektron von der Bahn  $a_1$ , die dem Kern zunächst gelegen ist, aus dem Bereich des Atoms entfernt wird.

Die dritte Hypothese von Bohr bezieht sich auf einen eigenmächtigen Sprung des Elektrons von der  $k$ -ten möglichen Bahn auf die  $i$ -te, wo  $k > i$  ist. Dabei geht eine Energie  $W_{k,i} = J_k - J_i$  verloren. Bohr nimmt an, daß sie in Strahlungsenergie von einer solchen Frequenz  $\nu_{k,i}$  übergeht, daß gerade ein Quantum  $h\nu_{k,i}$  entsteht. Somit ergibt sich:

Drittes Postulat: Springt ein Elektron von einer möglichen Bahn auf eine andere, dem Kern näher gelegene, über, so geht die vom Atom eingeübte Energie in ein Quantum Strahlungsenergie über, die das Atom in diesem Augenblick aussendet. Somit ist

$$W_{k,i} = J_k - J_i = h\nu_{k,i} \dots \dots \dots (18)$$

Diese Gleichung kann zur Bestimmung der Schwingungsfrequenz  $\nu_{k,i}$  und folglich auch der Wellenlänge  $\lambda$  des vom gegebenen Atom ausgehenden Strahles dienen.

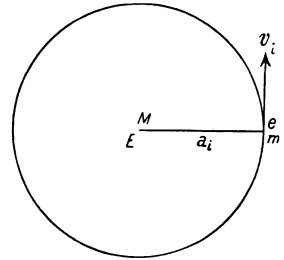
Indem wir zur Darlegung der Grundlagen des mathematischen Teiles der Bohrschen Theorie übergehen, müssen wir vor allem auf einen äußerst wichtigen Umstand hinweisen. Kreist um den Kern nur ein einziges Elektron, so haben wir die elementare Aufgabe der Bewegung eines Trabanten um einen zentralen Körper vor uns, d. h. eine sogenannte Keplersche Bewegung. Haben wir jedoch zwei Elektronen, die nicht nur vom Kern beeinflußt werden, sondern auch aufeinander einwirken, so stehen wir vor dem berühmten Dreikörperproblem der Himmelsmechanik, das im allgemeinen Fall nicht gelöst werden kann. Um so mehr bezieht sich das auf den Fall von 3, 4, 5 usw. bis zu 92 Elektronen.

Es muß gesagt werden, daß nicht einmal die Frage nach der Struktur eines neutralen Heliumatoms bis jetzt gelöst ist. Unsere weiteren Überlegungen und Berechnungen beziehen sich daher nur auf ein Atom, um dessen Kern ein einziges Elektron kreist. Zu solchen Atomen gehören: das neutrale Wasserstoffatom (H), das ionisierte Heliumatom, das ein Elektron verlor und mit  $\text{He}^+$  bezeichnet wird, ein doppelt ionisiertes Lithiumatom, das zwei Elektronen ein-

büßte, d. h.  $\text{Li}^{++}$  usw. Alle solche Atome werden wasserstoff-ähnliche genannt.

Somit wollen wir annehmen, daß um einen Kern  $M$  (Fig. 4) von der Ladung  $E$  ein Elektron von der Ladung  $e$  und der Masse  $m$  auf der  $i$ -ten möglichen Bahn (Radius  $a_i$ ) mit einer Geschwindigkeit  $v_i$  kreist. Die Ladung ist  $E = Ze$ , wo  $Z$  die Ordnungszahl des Elements bedeutet. Zuerst nehmen wir an, der Kern sei unbeweglich und befinde sich im Mittelpunkt der Bahn. Die nach dem Coulombschen Gesetz auf das Elektron einwirkende Kraft ist  $Ee : a_i^2$ ; sie ist gleich dem Produkt aus der Masse  $m$  des Elektrons und seiner Normalbeschleunigung  $v_i^2 : a_i$ . Setzen wir diese beiden Ausdrücke für die Kraft einander gleich, so haben wir

Fig. 4.



$$\frac{Ee}{a_i^2} = m \frac{v_i^2}{a_i} \dots \dots \dots (18a)$$

oder

$$\frac{Ee}{a_i} = m v_i^3 \dots \dots \dots (19)$$

Dies ist die erste Grundgleichung der Bohrschen Theorie. Die zweite Gleichung liefert uns Bedingung (17), in der wir  $k$  durch  $i$  ersetzen:

$$m v_i a_i = i \frac{h}{2\pi} \dots \dots \dots (20)$$

An Stelle der linearen Geschwindigkeit  $v_i$  können wir die Winkelgeschwindigkeit  $\omega_i$  einführen, wo

$$v_i = a_i \omega_i \dots \dots \dots (20a)$$

ist. Dann ergeben (19) und (20)

$$Ee = m a_i^3 \omega_i^3 \dots \dots \dots (20b)$$

$$m a^2 \omega_i = i \frac{h}{2\pi} \dots \dots \dots (20c)$$

Man kann auch die Zeit einer Umdrehung  $\tau_i$  einführen, wo

$$v_i \tau_i = 2\pi a_i \dots \dots \dots (20d)$$

ist, oder die Zahl  $n_i$  der Umdrehungen pro Sekunde, wo  $n_i \tau_i = 1$  ist; es ist dann

$$v_i = 2\pi a_i n_i \dots \dots \dots (20e)$$

Die Gleichungen (19) und (20) ergeben die Halbmesser  $a_i$  der möglichen Bahnen und die entsprechenden Bewegungsgeschwindigkeiten  $v_i$  der Elektronen:

$$\left. \begin{aligned} a_i &= \frac{h^2}{4 \pi^2 m e E} i^2 \\ v_i &= \frac{2 \pi E e}{h} \cdot \frac{1}{i} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (21)$$

Die Halbmesser der möglichen Bahnen verhalten sich untereinander wie die Quadrate der aufeinanderfolgenden Ordnungszahlen der Bahnen, und die linearen Geschwindigkeiten sind diesen Zahlen umgekehrt proportional. Für die Winkelgeschwindigkeit  $\omega_i$  auf der  $i$ -ten Bahn, siehe (20 a), haben wir

$$\omega_i = \frac{8 \pi^3 m e^2 E^2}{i^3 h^3} \dots \dots \dots (21 a)$$

Die Umdrehungszahl, siehe (20 e), ist

$$n_i = \frac{4 \pi^2 m e^2 E^3}{i^3 h^3} \dots \dots \dots (21 b)$$

In allen Formeln kann man  $E = Ze$  setzen, siehe (16). Für Wasserstoff ist  $Z = 1$ , d. h. es ist  $E = e$ . Den Radius der ersten Wasserstoffbahn, mit dem wir die Halbmesser der Bahnen in anderen Atomen vergleichen werden, wollen wir mit  $a_0$  bezeichnen. Wir erhalten ihn sowie die entsprechende Geschwindigkeit  $v_0$  des Elektrons, wenn wir in (21)  $i = 1$  und  $E = e$  setzen. Somit sind

$$a_0 = \frac{h^2}{4 \pi^2 m e^2} \dots \dots \dots (22)$$

$$v_0 = \frac{2 \pi e^3}{h} \dots \dots \dots (23)$$

Wir führen noch eine Größe  $\alpha = v_0 : c$  ein, wo  $c$  die Lichtgeschwindigkeit ist, so daß wir

$$\alpha = \frac{v_0}{c} = \frac{2 \pi e^3}{c h} \dots \dots \dots (24)$$

haben.

Dieser Größe werden wir in der Lehre von den Trabanten der Spektrallinien begegnen. Setzt man in (22), (23) und (24) für  $e$ ,  $m (= m_0)$  und  $h$  die Zahlenwerte ein, siehe (18) und (30) des ersten, sowie (3) des zweiten Kapitels, so erhält man

$$a_0 = 0,532 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \dots \dots \dots (24 a)$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{v_0}{c} = \alpha &= 7,29 \cdot 10^{-3} \\ \alpha^2 &= 5,31 \cdot 10^{-5} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (24 b)$$

$$v_0 = 2,19 \cdot 10^8 \text{ cm/sec} = 0,007 29 c \dots \dots \dots (24 c)$$

Wir sehen, daß im Wasserstoffatom die Geschwindigkeit  $v_0$  des Elektrons auf der dem Kern zunächst gelegenen Bahn im Vergleich zur Lichtgeschwindigkeit  $c$  nicht übermäßig klein ist.

**§ 4. Die ursprüngliche Theorie von Bohr. Energie und Ausstrahlung.** Wir wollen mit  $J_i$  die Energie des Atoms bezeichnen, wenn das Elektron sich auf der  $i$ -ten möglichen Bahn bewegt. Diese Energie besteht aus der kinetischen Energie  $L_i$  und der potentiellen  $P_i$ , so daß  $J_i = L_i + P_i$  ist. Aus (19) folgt

$$L_i = \frac{1}{2} m v_i^2 = \frac{E e}{2 a} \dots \dots \dots (25)$$

Für  $P_i$  haben wir, siehe (15),

$$P_i = -\frac{E e}{a_i} = -2 L_i \dots \dots \dots (25a)$$

Diese Formel zeigt, daß, wenn ein Elektron aus der Entfernung Unendlich auf eine der möglichen Bahnen übergeht, seine kinetische Energie der Bewegung auf dieser Bahn gleich ist der Hälfte der potentiellen Energie, die bei diesem Übergang verlorengeht, d. h. der Hälfte jener Arbeit, die bei diesem Übergang die zwischen dem Elektron und dem Atomkern wirkende Anziehungskraft geleistet hat. Es fragt sich nun: wo blieb denn die andere Hälfte der verlorenen potentiellen Energie, oder die andere Hälfte der geleisteten Arbeit? Die Bohrsche Theorie besagt, daß sie in Strahlungsenergie überging. Hier haben wir das erste Beispiel zur Illustration jener allgemeinen Idee über die Quelle der Strahlungsenergie, die allgemeiner und vollständiger das dritte Postulat von Bohr zum Ausdruck bringt. Die Formeln (25) und (25a) ergeben für die ganze Energie  $J_i$  des Atoms

$$J_i = L_i + P_i = -\frac{E e}{2 a_i} \dots \dots \dots (25b)$$

Setzt man hier  $a_i$  aus (21) und  $E = Z e$  ein, so erhält man

$$J_i = -\frac{2 \pi^2 m e^4}{h^2 i^2} Z^2 \dots \dots \dots (26)$$

Bewegt sich das Elektron auf der  $k$ -ten Bahn, so ist die Energie  $J_k$  des Atoms

$$J_k = -\frac{2 \pi^2 m e^4}{h^2 k^2} Z^2 \dots \dots \dots (26a)$$

Wenn ein Elektron, dem Kern näher kommend, von der  $k$ -ten Bahn auf die  $i$ -te überspringt, wobei  $k > i$  ist, so ist die vom Atom verlorene Energie

$$W_{k,i} = J_k - J_i = \frac{2 \pi^2 m e^4}{h^2} Z^2 \left\{ \frac{1}{i^2} - \frac{1}{k^2} \right\} \dots \dots \dots (27)$$

Nach dem dritten Postulat von Bohr wandelt sich diese Energie in ein Quantum Strahlungsenergie, siehe (18). Dies ergibt für die Frequenz  $\nu_{k,i}$  und die Wellenzahl  $n_{k,i}$ , siehe (2b), der ausgestrahlten Energie die Bohrschen Grundformeln in ihrer ursprünglichen Gestalt:

$$\nu_{k,i} = \frac{2 \pi^2 m e^4}{h^3} Z^2 \left\{ \frac{1}{i^2} - \frac{1}{k^2} \right\} \dots \dots \dots (28)$$

$$n_{k,i} = \frac{2 \pi^2 m e^4}{c h^3} Z^2 \left\{ \frac{1}{i^2} - \frac{1}{k^2} \right\} \dots \dots \dots (28a)$$

wo  $c$  die Lichtgeschwindigkeit ist. Vor allem wollen wir in diese Formeln eine Korrektur einführen, die zwar in den ersten Schriften von Bohr vom Jahre 1913 nicht vorkommt, auf deren notwendige Einführung jedoch sehr bald von vielen Forschern, darunter auch von Bohr selbst, hingewiesen wurde. Wir hatten bis jetzt angenommen, daß der Kern (Masse  $M$ , Ladung  $E$ ) im Mittelpunkt der Kreisbahn vom Radius  $a_i$ , auf der das Elektron (Masse  $m$ , Ladung  $e$ ) kreist, unbeweglich bleibt.

In Wirklichkeit jedoch kreisen der Kern und das Elektron mit der gleichen Winkelgeschwindigkeit  $\omega_i$  um das gemeinsame Beharrungszentrum, das auf dem Radius  $M$  gelegen ist (Fig. 5). Seine Entfernung von  $M$  und  $m$  bezeichnen wir mit  $c_i$  und  $b_i$ , so daß  $a_i = c_i + b_i$  ist. Es ist

$$c_i = a_i \frac{m}{M + m}, \quad b_i = a_i \frac{M}{M + m} \dots \dots \dots (28b)$$

Die Geschwindigkeit des Elektrons beträgt  $\omega_i b_i$ , die des Kerns  $\omega_i c_i$ . Für das Moment der Bewegungsgröße haben wir statt (20), wenn noch die Winkelgeschwindigkeit eingeführt wird,

$$m b_i^2 \omega_i + M c_i^2 \omega_i = m \omega_i a_i^2 \frac{M}{M + m} = i \frac{h}{2 \pi} \dots \dots (28c)$$

In (18a) bleibt die linke Seite (Coulombsches Gesetz) unverändert; auf der rechten muß jetzt  $b_i$  statt  $a_i$  und  $\omega_i b_i$  statt  $v_i$  gesetzt werden, so daß man erhält:

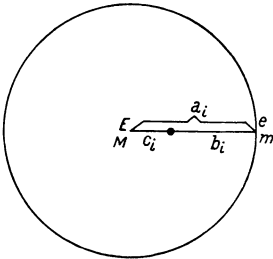
$$\frac{E e}{a_i^2} = m \omega_i^2 a_i \frac{M}{M + m} \dots \dots \dots (28d)$$

Jetzt liefern (28c) und (28d) statt (21) und (21a)

$$a_i = \frac{h^2 i^2}{4 \pi^2 m E e} \frac{M}{M + m} \dots \dots \dots (29)$$

$$\omega_i = \frac{8 \pi^3 m E^2 e^2}{i^3 h^3} \frac{M}{M + m} \dots \dots \dots (29a)$$

Fig. 5.



Die lebendige Kraft  $L_i$  des ganzen Atoms beträgt, siehe (28 b),

$$L_i = \frac{1}{2} m \omega_i^2 b_i^2 + \frac{1}{2} M \omega_i^2 c_i^2 = \frac{1}{2} \omega_i a_i^2 \frac{M m}{M + m} \dots (29b)$$

Vergleicht man dies mit (28 d), so hat man von neuem die Gleichung (25). Unverändert bleiben die Formeln (25 a) und (25 b). Setzt man in (25 b) die Größe  $a_i$  aus (29) ein, so findet man auf dem früheren Wege, statt (27), (28) und (28 a),

$$W_{k,i} = J_k - J_i = \frac{2 \pi^2 m e^4 Z^3}{h^2} \frac{M}{M + m} \left\{ \frac{1}{i^2} - \frac{1}{k^2} \right\} \dots (29c)$$

$$v_{k,i} = \frac{2 \pi^2 m e^4 Z^3}{h^3} \frac{M}{M + m} \left\{ \frac{1}{i^2} - \frac{1}{k^2} \right\} \dots (30)$$

$$n_{k,i} = \frac{2 \pi^2 m e^4 Z^3}{c h^3} \frac{M}{M + m} \left\{ \frac{1}{i^2} - \frac{1}{k^2} \right\} \dots (30a)$$

Wird, wie wir sehen, die Bewegung des Atomkerns mit in Betracht gezogen, so muß man in (28) und (28 a) einen Faktor  $M:(M + m)$  hinzufügen, eine Größe, die sogar für Wasserstoff, wo  $M = 1840 m$  ist, von der Eins wenig verschieden ist. Für Elemente mit dem Atomgewicht  $A$  haben wir

$$M = 1840 m A \dots (30b)$$

Man sieht daraus, daß der Zusatzfaktor sich der Eins rasch nähert, wenn das Atomgewicht  $A$  anwächst, denn es ist

$$\frac{M}{M + m} = \frac{1}{1 + \frac{1}{1840 A}} \dots (30c)$$

Wenden wir die abgeleiteten Formeln auf den Wasserstoff an, für den  $Z = 1$  und  $M = 1840 m$  oder in (30 c)  $A = 1$  ist. Formel (30 a) ergibt

$$n_{k,i} = \frac{2 \pi^2 m e^4}{c h^3} \cdot \frac{1840}{1841} \left\{ \frac{1}{i^2} - \frac{1}{k^2} \right\} \dots (31)$$

Vergleichen wir (31) mit (6 a), so bemerken wir, daß beide Formeln der Gestalt nach völlig gleich sind, und daß also die Bohrsche Theorie die Entstehung aller Serienformeln des gewöhnlichen Wasserstoffspektrums vollkommen erklärt. Die Formgleichheit von (31) und (6 a) spricht natürlich zugunsten dieser Theorie, hätte jedoch noch nicht den gewaltigen Eindruck hervorrufen können, den letztere bei ihrem Erscheinen ausübte und der auf zwei weiteren Tatsachen beruht, die wir jetzt vor allem kennenlernen müssen. Vergleichen wir noch-

mals (31) mit der Formel (6a), wo  $R = R(\text{H})$  die Rydbergsche Konstante für Wasserstoff ist, siehe (5a), so sehen wir, daß

$$R(\text{H}) = \frac{2\pi^2 m e^4}{c h^3} \cdot \frac{1840}{1841} \dots \dots \dots (31a)$$

ist.

Setzt man hier die Zahlenwerte für die Größen  $m$ ,  $e$ ,  $c$  und  $h$  ein, so erhält man für  $R(\text{H})$  genau die Zahl (5a). Die Bohrsche Theorie erklärt die Entstehung der Rydbergschen Konstante und gibt ihren genauen Zahlenwert an! Das ist die erste der beiden soeben erwähnten Tatsachen, die der genialen Theorie zum Ruhme verhalfen.

In § 2, II sind für vier Serien der Spektrallinien des Wasserstoffs die Formeln (5), (6a), (6b) und (6c) gebracht worden. Jetzt sind wir in der Lage, die Entstehung einer jeden solchen Linie genau anzugeben. Die erste Serie (6a),  $i = 1$ ,  $k = 2, 3, 4, \dots$ , erhält man, wenn das Elektron von der zweiten, dritten, vierten usw. Bahn auf die erste überspringt. Die zweite Serie (5),  $i = 2$ ,  $k = 3, 4, 5, \dots$ , bei einem Sprunge von der dritten, vierten, fünften usw. auf die zweite Bahn: das ist die Balmerische Serie. Die dritte Serie (Paschen und Brackett) bei einem Sprunge von der vierten, fünften, sechsten usw. auf die dritte Bahn. Endlich gewinnt man die zwei Linien der vierten Serie (Brackett), wenn das Elektron von der fünften und sechsten Bahn auf die vierte übergeht.

In demselben § 2, II sind auch die Serien der Spektrallinien des Heliums betrachtet worden. Ihre allgemeine Form ist in (9) gegeben; eine spezielle Form hat die Serienformel (7), die wir jetzt so schreiben wollen:

$$n = 4 R(\text{He}) \left\{ \frac{1}{2^2} - \frac{1}{k^2} \right\} \dots k = 3, 4, 5, \dots \dots \dots (31b)$$

Die allgemeinen Formeln (30a) und (30b) ergeben für Helium ( $Z = 2$ ,  $A = 4$ )  $M = 4 \cdot 1840 m$  und

$$n = 4 \frac{2\pi^2 m e^4}{c h^3} \cdot \frac{7360}{7361} \left\{ \frac{1}{2^2} - \frac{1}{k^2} \right\} \dots \dots \dots (31c)$$

Vergleichen wir (31c) mit (31b), so sehen wir erstens eine Erklärung für das Auftreten des Faktors 4, der nicht das Atomgewicht des Heliums bedeutet ( $A = 4$ ), sondern das Quadrat seiner Ordnungszahl  $Z = 2$ . Zweitens erhält man für Helium als Rydbergkonstante

$$R(\text{He}) = \frac{2\pi^2 m e^4}{c h^3} \cdot \frac{7360}{7361} \dots \dots \dots (31d)$$

(31a) und (31d) liefern

$$\frac{R(\text{He})}{R(\text{H})} = \frac{7360}{7361} \cdot \frac{1841}{1840} = 1,000\,41 \dots \dots \dots (31e)$$

d. h. genau die Zahl (8b)! Das ist die zweite der beiden Tatsachen, welche die Forscher einen enthusiastischen Empfang der Bohrschen Theorie bereiten ließen. Diese Theorie vermochte zu erklären, warum  $R(\text{H})$  nicht gleich  $R(\text{He})$  ist, und brachte die genaue Größe für das Verhältnis dieser beiden Werte der Rydbergschen Konstante. Dadurch erklärt sich auch die nicht völlige Übereinstimmung der Linien der Balmerschen Serie mit den geraden ( $k = 6, 8, 10, \dots$ ) Linien der Serie  $i = 2$  des Heliums, siehe (7), die man in Tabelle (8) erblickt. Im Gegenteil, jetzt können wir sagen, daß diese experimentell festgestellte Nichtübereinstimmung der Spektrallinien uns jene Bewegung des Atomkerns quasi vor Augen führt, die für Helium kleiner als für Wasserstoff sein muß. Beim Lithium  $\text{Li}^{++}$  ist diese Bewegung noch geringer, und der Faktor  $M : (M + m)$  ist der Eins noch näher. Im Grenzfall, bei  $M = \infty$ , aber praktisch bei allen Elementen, unter Ausnahme der leichtesten, können wir die Masse  $m$  des Elektrons gegen die Kernmasse  $M$  vernachlässigen. Dann erhält man als Grenzwert  $R_\infty$  der Rydbergschen Konstante

$$R = R_\infty = \frac{2\pi^2 m e^4}{c h^3} = 109\,737,11 \dots \dots \dots (32)$$

eine Größe, die wir vorläufig und ohne Erklärung bereits in (8c) gebracht haben. Auf Grund von rein spektroskopischen Beobachtungen gab Paschen für  $R(\text{H})$  und  $R(\text{He})$  die sehr genauen Zahlen (5a) und (8c). Sie geben die Möglichkeit, die Verhältnisse  $m : M(\text{H})$  und die spezifische Ladung  $e : m$  des Elektrons zu berechnen. In der Tat haben wir

$$\frac{R(\text{He})}{R(\text{H})} = \frac{M(\text{He})}{M(\text{He}) + m} : \frac{M(\text{H})}{M(\text{H}) + m} \dots \dots \dots (32a)$$

Setzt man  $M(\text{He}) = 4 M(\text{H})$  ein, so erhält man

$$\frac{m}{M(\text{H})} = \frac{R(\text{He}) - R(\text{H})}{R(\text{H}) - \frac{1}{4} R(\text{He})} \dots \dots \dots (32b)$$

Ferner ist

$$\frac{e}{m} = \frac{e}{M(\text{H})} : \frac{m}{M(\text{H})} \dots \dots \dots (32c)$$

Die erste Formel ergibt das Verhältnis der Masse  $m$  des Elektrons zur Masse des Wasserstoffatoms. In der zweiten Formel ist der Bruch  $e : M(\text{H})$ , die spezifische Ladung eines Ions (bei Elektrolyse), sehr genau



bekannt, siehe (1), 1. Kap. (genauer 9649,4), daher liefert sie die Größe  $e:m$ , die spezifische Ladung eines Elektrons, nämlich jene Zahl (28) des 1. Kapitels, die wir als spektroskopisch gewonnene Zahl von Paschen angeführt haben.

In § 3 war gesagt, daß ein Elektron von der  $i$ -ten Bahn auf die  $k$ -te, wo  $k > i$  ist, nur unter äußerer Einwirkung, die Energiezufluß zum Atom im Gefolge hat, übergehen, d. h. sich vom Atomkern entfernen kann. Als solche äußere Einwirkung kann die Strahlungsenergie auftreten, die dem Atom zuströmt, aber auch ein Stoß seitens eines fremden Elektrons oder eines  $\alpha$ -Teilchens, das aus dem umgebenden Raum dem Atom zufliegt. Als vollkommen stabil und natürlich wollen wir die Lage eines Elektrons auf der ersten Bahn ansehen. Hat eine äußere Einwirkung das Elektron auf eine der anderen Bahnen geworfen, so werden wir das Atom als erregt bezeichnen; es ist zur Aussendung von Strahlen vorbereitet. Ist das Elektron aus dem Bereich des Atoms entfernt worden, so heißt letzteres, wie schon in § 3 erwähnt, ein ionisiertes Atom. Die Frage, wie lange das Elektron auf der neuen Bahn zu bleiben vermag, ist noch nicht endgültig gelöst. Der Zustand des Elektrons erscheint uns labil. Es beginnt zu der Bahn zurückzukehren, auf der sein Zustand stabil ist. In unserem Falle nur eines Elektrons ist dies die dem Kern zunächst gelegene Bahn. Eine solche Rückkehr kann in mehreren Etappen stattfinden, wobei eine Reihe von aufeinanderfolgenden Ausstrahlungen entsteht. Vorläufig ist es nicht bekannt, wovon die Wahl der Zwischenstationen beim Übergang des Elektrons auf die stabile Bahn abhängt.

Die Intensität der Linien einer Serie ( $i = \text{const}$ ) nimmt mit dem Anwachsen der Zahl  $k$  ab, d. h. in der Richtung zum Schwanz der Serie, wenn man von der Kopflinie ausgeht. So erscheint in der Balmerschen Wasserstoffserie ( $i = 2$ ) als besonders intensiv die Linie  $H_\alpha$ , während die Intensität der Linien  $H_\beta$ ,  $H_\gamma$  und  $H_\delta$  sowie der folgenden allmählich abnimmt. Diese Abnahme erklärt sich leicht, wenn man in Betracht zieht, daß die beobachtete Intensität der Spektrallinien von der Anzahl der Atome abhängt, die den Grad der Erregung besitzen, der eine Aussendung von Strahlen der entsprechenden Wellenlänge vorbereiten muß. Eine schwache Erregung (kleines  $k$ ) ist wahrscheinlicher und erfolgt daher öfter als eine starke (großes  $k$ ). Daher muß auch die Zahl der Atome, in denen das Elektron von der ersten Bahn auf eine der ihm zunächst gelegenen geschleudert wird, größer sein als die Zahl der Atome, in denen ein Übergang auf eine entferntere Bahn stattfindet. Damit erklärt sich vollkommen die Verteilung der Intensität unter den Linien einer Spektralserie.

Wir wollen noch einige Worte über die von uns abgeleiteten allgemeinen Formeln, in denen wir den Faktor  $M:(M + m)$  vernachlässigen,

hinzufügen. Auf Grund von (32) können wir die Formeln (21 b), (27) und (28) durch Einsetzen von  $E = Ze$  in der Gestalt schreiben:

$$n_i = \frac{2cR}{i^3} Z^2 \dots \dots \dots (33)$$

$$W_{k,i} = J_k - J_i = cR h Z^2 \left\{ \frac{1}{i^2} - \frac{1}{k^2} \right\} \dots \dots \dots (33a)$$

$$v_{k,i} = cR Z^2 \left\{ \frac{1}{i^2} - \frac{1}{k^2} \right\} \dots \dots \dots (33b)$$

Hier zeigt (33 a), daß beim Übergang des Elektrons aus der Unendlichkeit ( $k = \infty$ ) auf die  $i$ -te Bahn eine Energie

$$W_{\infty,i} = \frac{cR h}{i^2} Z^2 \dots \dots \dots (33c)$$

verlorengeht.

Durch die gleiche Größe wird auch die Arbeit bestimmt, die geleistet werden muß, damit das Elektron, das sich auf der  $i$ -ten Bahn befindet, vom Atom völlig losgerissen wird. Diese Arbeit nimmt beim Entfernen des Elektrons vom Kern rasch ab, denn sie ist umgekehrt proportional dem Quadrat der Ordnungszahl der Bahn. Für die erste Wasserstoffbahn ( $i = 1, Z = 1$ ) haben wir, siehe (5 d),

$$W_{\infty,1}(H) = cR h = R' h \dots \dots \dots (33d)$$

(33) liefert für die erste Wasserstoffbahn

$$n_1(H) = 2cR = 2R' \dots \dots \dots (33e)$$

Vergleicht man (33 b) mit (33) und einer analogen Formel für  $n_k$ , so findet man

$$v_{k,i} = \frac{i n_i - k n_k}{2} \dots \dots \dots (34)$$

Diese einfache Formel gibt einen Zusammenhang zwischen der Schwingungszahl im ausgesandten Strahl und den Umdrehungszahlen des Elektrons auf den zwei Bahnen, zwischen denen der die Strahlenemission hervorrufende Sprung stattfindet.

Geht das Elektron aus der Unendlichkeit auf die  $i$ -te Bahn über, so wird ein Strahl ausgesandt, für den

$$v_{\infty,i} = \frac{1}{2} i n_i \dots \dots \dots (34a)$$

ist.

Geht es aus der Unendlichkeit auf die erste, dem Kern zunächst gelegene Bahn über, so beträgt die Schwingungszahl des dabei ausgesandten Strahles

$$\nu_{\infty,1} = \frac{1}{2} n_1 \dots \dots \dots (34b)$$

wo  $n_1$  die Umdrehungszahl des Elektrons auf dieser ersten Bahn ist.

**§ 5. Atome, die mehr als ein Elektron außerhalb des Kerns enthalten. Die Moleküle. Vorläufige Übersicht.** In den beiden letzten Paragraphen haben wir das einfachste Atom betrachtet, um dessen Kern nur ein Elektron kreist. Zu solchen Atomen gehören H, He<sup>+</sup>, Li<sup>++</sup> usw. Wir gehen jetzt zu Atomen über, deren Kerne von mehr als einem Elektron umkreist werden; wir wissen, daß in einem neutralen Atom ihre Anzahl der Ordnungszahl des Elements gleich ist und bis 92 reicht. Es ist schon erwähnt worden, daß die Aufgabe der genauen Bestimmung der Bahnen und überhaupt der Bewegungsgesetze der Elektronen bis jetzt nicht einmal für den einfachsten Fall eines Heliumatoms gelöst werden konnte, wo um den Kern zwei Elektronen kreisen (Fall der drei Körper).

In Anbetracht ihrer historischen Bedeutung müssen wir die ursprüngliche Hypothese von Bohr über die Verteilung der Elektronen in Atomen mit einer Ordnungszahl  $Z > 1$  erwähnen, obwohl man sie verlassen mußte. Gemeint ist die Hypothese von den Elektronenringen, die annimmt, daß auf einer und derselben Kreisbahn, in gleichen Entfernungen voneinander sich mehrere Elektronen bewegen können. Solcher Ringe sollte es eine ganze Reihe geben und es wurde angenommen, daß sie alle in einer Ebene liegen. Die Frage nach der Verteilung der Elektronen auf die verschiedenen Ringe hat viele Annahmen hervorgerufen, die heute nur noch historisches Interesse haben. Bohr glaubte, daß im Heliumatom zwei Elektronen auf einer Bahn kreisen und sich stets diametral gegenüber befinden. Im Lithiumatom bewegten sich seiner Annahme nach zwei Elektronen auf einer Bahn, wie im Heliumatom, das dritte dagegen auf einer anderen Bahn mit einem größeren Radius. In den Atomen des Berylliums, Bors und des Kohlenstoffs bewegen sich auf dieser zweiten Bahn entsprechend zwei, drei und vier gleich weit voneinander entfernte Elektronen. Von einem solchen Atommodell ausgehend, führte Bohr in die Formel (33 b) eine Korrektion ein, die wir kurz erwähnen wollen, schon weil sie in der klassischen Arbeit von Moseley eine gewisse Rolle gespielt hat. Wir gehen aus von der Formel (18 a), die besagt, daß ein Elektron nur von der Anziehungskraft des Kerns beeinflußt wird. Sind aber auf der Bahn  $p$  Elektronen symmetrisch verteilt, so wirkt auf jedes von ihnen außerdem noch eine abstoßende Kraft seitens der übrigen ( $p - 1$ ) Elektronen. Es erweist sich,

daß infolgedessen der Faktor  $Z^2$  in (33 b) durch einen Faktor  $(Z - s_p)^2$  ersetzt werden muß, wo

$$s_p = \frac{1}{4} \sum_{q=1}^{q=p} \operatorname{cosec} \frac{q \pi}{p} \dots \dots \dots (35)$$

ist, so daß wir statt (33 b) die Formel

$$v_{k,i} = c R (Z - s_p)^2 \left\{ \frac{1}{i^2} - \frac{1}{k^2} \right\} \dots \dots \dots (35 a)$$

erhalten. Es sei bemerkt, daß bei  $p = 4$

$$s_p = s_4 = 0,957 \dots \dots \dots (35 b)$$

d. h. ungefähr  $s_4 = 1$  ist.

Wie gesagt, mußte dieses ganze Bild aufgegeben werden. Vor allem erwies es sich (siehe § 6), daß die Elektronen sich nicht auf Kreisbahnen, sondern, wie die Planeten um die Sonne, auf elliptischen Bahnen bewegen. Auf einer und derselben Ellipse kann sich nicht mehr als ein Elektron stabil bewegen. Daraus folgt, daß jedes Elektron zu jeder gegebenen Zeit seine eigene Bahn besitzt. Weiter erwies sich die Idee, daß die Bahnen aller Elektronen in einer Ebene liegen, als unhaltbar. Es mußten solche Atommodelle konstruiert werden, in denen die Bahnen räumlich verteilt sind, d. h. in verschiedenen Ebenen liegen. Wir werden sehen, daß die Lage dieser Ebenen nicht willkürlich sein kann, sondern bestimmten Quantenbedingungen unterworfen ist. Natürlich können solche Bedingungen nur dann Sinn haben, wenn in dem Atom irgend eine Richtung existiert, die eine besondere Rolle spielt. Als eine solche kann die Richtung eines äußeren Kraftfeldes, z. B. eines elektrischen oder eines magnetischen, erscheinen, oder auch die Richtung eines gleichen Feldes innerhalb des Atoms. In beiden Fällen bezeichnen wir diese Richtung als axial, und es möge  $\psi$  der Winkel zwischen der Bahnebene und dieser Richtung sein. Dann kann der Winkel  $\psi$  quantelt werden und man ist imstande, die möglichen Lagen der Bahnebene, d. h. die möglichen Werte des Winkels  $\psi$  zu bestimmen. Die so gefundenen Regeln beziehen sich, wie man sehen wird, auch auf den Fall, wo kein äußeres oder inneres Feld vorhanden ist. Es sei noch bemerkt, daß man zwei Heliumspektren unterscheiden muß, denen zwei Abarten dieses Elements entsprechen: das Orthohelium und das Parhelium, deren Atome sich aller Wahrscheinlichkeit nach durch die relative Lage der Bahnen der zwei Elektronen unterscheiden.

Wenn wir im periodischen System von einem Element zum nächsten (von einem beliebigen  $Z$  zu  $Z + 1$ ) übergehen, so erhält das Atom ein Elektron mehr. Nach der ursprünglichen Meinung von Bohr gesellt sich dies Elektron zu dem äußeren Elektronenring, wenn dieser nicht

schon die ihm eigene Höchstzahl von Elektronen besitzt; widrigenfalls legt es den Grund zu einem neuen Ring. Heute ersetzt man die Idee von den Elektronenringen durch eine ziemlich unklare Vorstellung von sogenannten Elektronenschalen, die sozusagen einander umfassen. Zu einer jeden Schale gehört eine bestimmte Zahl von Elektronen, die sie füllt oder sättigt. Ist die Schale gefüllt, so beginnt der Aufbau der nächsten. Man muß sich jedoch solche Schalen nicht einfach geometrisch vorstellen, als läge die eine in der anderen, und auch nicht annehmen, daß die Bahnen aller Elektronen einer Schale vollkommen in ihrem Innern gelegen sind. Es besteht kein Zweifel, daß die Elektronenbahnen von verschiedenen Schalen auf eine sehr komplizierte Art miteinander verflochten sind. Jedoch stellen die Bahnen aller Elektronen einer Schale etwas Ganzes dar, das einen hohen Grad von Symmetrie besitzt, und alle Elektronen einer Schale bilden ein äußerst stabiles System.

Mit Zunahme der Ordnungszahl des Elements vergrößert sich die Gesamtzahl der Elektronen und allmählich auch die Anzahl der Schalen. Jedoch werden wir sehen, daß es auch Fälle gibt, wo die Schalen einen Anbau erhalten, wenn nach Vollendung einer Schale beim Übergang zu den nächsten Elementen die hinzukommenden Elektronen nicht eine neue äußere Schale zu bauen beginnen, sondern sich einer der inneren zugesellen. Man bezeichnet die Elektronenschalen, von der innersten, dem Kern zunächst gelegenen aufwärts, mit den Buchstaben *K*, *L*, *M*, *N*, *O*, *P*, *Q*. Die *K*-Schale enthält zwei Elektronen, die *L*-Schale acht Elektronen, die *M*-Schale anfangs acht und nach Vollendung des Anbaues 18 usw. Weitere Erläuterungen stellen wir vorläufig zurück. Der Zusammenhang zwischen den Elektronenschalen und den Perioden des Mendelejeffschen Systems springt direkt in die Augen; auch diese Frage soll später ausführlich behandelt werden.

Von gewaltiger Bedeutung ist die Anzahl der Elektronen in der äußeren Schale. Diese Zahl bestimmt die chemischen Eigenschaften der Elemente und vor allem ihre Wertigkeit. In einwertigen Elementen der ersten Gruppe (Alkalien) haben wir in der äußeren Schale ein Elektron, ein äußeres Elektron. In der zweiten Gruppe (Erdalkalien) zwei äußere Elektronen usw. In der achten Gruppe schließlich, der Gruppe der Edelgase (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn), ist die äußere Schale gefüllt und das ist der Grund ihrer chemischen Trägheit.

In § 1 ist gesagt worden, daß es eine Reihe von solchen Eigenschaften der Elemente gibt, die bei anwachsendem *Z* sich periodisch ändern und dabei annähernd parallel den Perioden der Mendelejeffschen Tabelle, während sich einige andere Eigenschaften allmählich in einer und derselben Richtung ändern, ohne Spur von Periodizität. Jetzt läßt sich das leicht erklären. Zu den Eigenschaften der ersten Art ge-

hören die von der Anzahl der Elektronen in der äußeren Schale abhängigen; vor allem sind das die chemischen Eigenschaften. Die Eigenschaften der zweiten Art haben ihren Ursprung in den inneren, vollendeten Schalen, die völlig gleich sind für alle Elemente, in deren Atomen diese Schalen bereits vorhanden sind, wenn man den erwähnten Anbau nicht berücksichtigt.

Hier kann offenbar keine Periodizität erwartet werden, sondern lediglich eine allmähliche quantitative oder qualitative (oder auch beides) Veränderung in Abhängigkeit von der allmählich sich komplizierenden Zusammensetzung im Aufbau des Atoms.

Wir haben in § 3 und 4 die Entstehung der Spektren von H,  $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{++}$  usw. betrachtet, deren Atome nur ein Elektron besitzen. Es ist nicht möglich, die Aufgabe für den Fall einer größeren Zahl von Elektronen streng zu lösen. Es sind aber Fälle möglich, wo man beim Vorhandensein einer großen Elektronenzahl das Auftreten eines Spektrums erwarten kann, das seinem Charakter nach sich nur wenig vom Spektrum der wasserstoffähnlichen Elemente unterscheidet. Denken wir uns, die äußere Schale enthalte nur ein Elektron, dessen Bahn weit abseits liegt von der ganzen übrigen Masse von Elektronen, die zu den übrigen, bereits gefüllten Schalen gehören. Ist  $Z$  die Ordnungszahl des Elements, so ist die Zahl dieser Elektronen  $Z - 1$  und ihre negative Ladung beträgt  $(Z - 1)e$ . Sie umgeben, wie eine Wolke, den Kern, dessen positive Ladung gleich  $Ze$  ist und verdecken sozusagen oder maskieren den Kern, wobei sie fast seinen ganzen Einfluß auf das äußere Elektron vernichten.

Die Gesamtheit des Kerns und der ihn einhüllenden Elektronenwolke übt auf das äußere Elektron annähernd die gleiche Wirkung aus, wie es ein einziges Proton an Stelle des Kerns getan hätte. Etwas Ähnliches haben wir, wenn ein neutrales Atom in der Außenschale  $q$  Elektronen enthält, von denen  $q - 1$  durch mehrfache Ionisation entfernt wurden und das übriggebliebene Elektron sich weitab von der inneren Wolke der  $Z - q$  Elektronen bewegt. Hier beeinflußt der Kern im Verein mit den ihn umgebenden Elektronen das äußere Elektron ungefähr so, als befände sich an Stelle des Atomkerns eine positive Ladung  $qe$ .

In allen solchen Fällen können wir mit Recht Spektren erwarten, die denen des Wasserstoffs und des ionisierten Heliums ( $\text{He}^+$ ) ähnlich sind.

In der ursprünglichen Theorie von Bohr entspricht jeder möglichen Elektronenbahn ein bestimmter Vorrat von Atomenergie. Diese Bahnen können wir mit dem Namen Energieniveau des gegebenen Atoms belegen und uns folgendermaßen ausdrücken: ein Atom sendet Strahlen aus, wenn ein Elektron von einem höheren Energieniveau auf ein tieferes

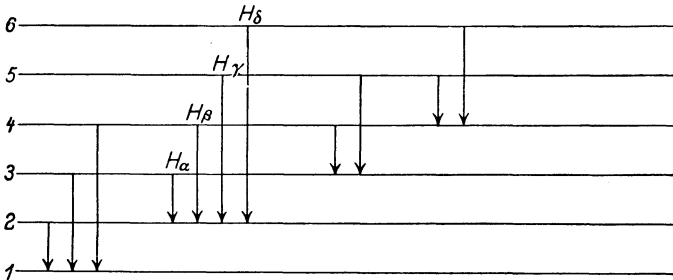
übergeht oder fällt. Es muß aber Energie absorbieren, wenn das Elektron in entgegengesetzter Richtung übergeht oder steigt. Energieniveaus besitzen auch die Elektronenschalen eines zusammengesetzten Atoms, doch erscheint ihr physikalischer Sinn vorläufig noch unklar. In der Lehre von den Röntgenstrahlen werden wir sehen, daß man zur Erklärung ihres Entstehens annehmen muß, die *K*-Schale besitze ein Energieniveau (das kleinste) und daß weiterhin die *L*-Schale 3 Energieniveaus, die *M*-Schale 5, *N* — 7, *O* bis 5 und *P* — 3 Niveaus enthalten, im ganzen 24 Energieniveaus. Es ist klar, daß diese Zahl alle Werte von 1 bis 24 in Abhängigkeit von der Ordnungszahl *Z* des Elements, d. h. von der Zahl der im Atom enthaltenen Elektronen und Schalen annehmen kann.

Eine jede Spektrallinie entsteht beim Fallen eines Elektrons von einem Energieniveau auf ein anderes. Erinnern wir uns, daß man alle Linien einer Serie beim Übergang der Elektronen auf das gleiche Energieniveau von den verschiedenen höher gelegenen erhält. Darauf beruht eine sehr einfache Methode der graphischen Darstellung der Spektrallinien und ihrer Entstehung. Man zeichnet die verschiedenen Energieniveaus als parallele horizontale Linien, wobei die Energie als von unten nach oben anwachsend angenommen wird. Man bezeichnet die Spektrallinien symbolisch durch Pfeile, die nach unten gerichtet sind und die beiden Energieniveaus verbinden, zwischen denen die ihnen entsprechenden Übergänge (Fallen) der Elektronen stattfinden. In Fig. 6 ist als Beispiel eine solche graphische Darstellung einiger Linien der vier Spektralserien des Wasserstoffs gegeben. In diesem einfachen Falle symbolisieren sechs parallele Gerade die sechs ersten Bahnen eines Wasserstoffatoms. Die drei ersten Pfeile links bezeichnen die drei ersten Linien der ultravioletten Serie ( $i = 1, k = 2, 3, 4$ ); die nächste Gruppe aus vier Pfeilen entspricht den ersten vier Linien der Balmer Serie ( $i = 2, k = 3, 4, 5, 6$ ); die beiden nächsten Pfeile stellen zwei Linien der von Paschen entdeckten infraroten Serie ( $i = 3, k = 4, 5$ ) dar; endlich entsprechen den beiden äußeren Linien rechts zwei gleichfalls infrarote Linien, die F. S. Brackett fand ( $i = 4, k = 5, 6$ ).

Es seien noch einige Worte über die Absorption der Strahlungsenergie gesagt. Eine solche erfolgt unter anderem, wenn diese Energie auf das Übertragen (Heben) eines Elektrons von einem Energieniveau auf ein höheres verausgabt wird. Als notwendige Folge unserer Vorstellung über den Bau des Atoms erhält man das Kirchhoffsche Gesetz (Bd. II). Es ist nicht schwer, auch einige Einzelheiten von Erscheinungen zu erklären, auf die man beim Erforschen der Absorption von Strahlungsenergie durch Dämpfe von Elementen stößt. Wir begnügen uns mit einer solchen Erscheinung. Schon längst war es aufgefallen, daß derartige Dämpfe unter gewissen Bedingungen nur einen Teil der Linien

ihres Ausstrahlungsspektrums absorbieren, während andere Linien nicht absorbiert werden. Diese Erscheinung erklärt sich folgendermaßen.

Fig. 6.



Angenommen, ein gewisser Strahl von der Frequenz  $\nu_{i,k}$  werde ausgesandt beim Übergang eines Elektrons in Richtung  $k \rightarrow i$ , d. h. von der  $k$ -ten möglichen Bahn auf die  $i$ -te, wo  $k > i$  ist. Damit der von außen kommende Strahl  $\nu_{i,k}$  absorbiert werde, muß ein Steigen des Elektrons in Richtung  $i \rightarrow k$  stattfinden. Ein solcher Übergang ist aber nur dann möglich, wenn solche erregte Atome vorhanden sind, in denen sich das Elektron bereits auf der  $i$ -ten Bahn befindet. Befindet sich der Dampf unter normalen Bedingungen, so bewegt sich das Elektron auf der stabilen ersten Bahn. Es folgt daraus, daß der Dampf in diesem Falle nur Strahlen einer Serie absorbieren kann, die bei der Ausstrahlung dem Fallen des Elektrons auf die erste Bahn entspricht. Alle Linien dieser Serie müssen im Absorptionsspektrum auf einmal erscheinen, wenn die auftreffenden Strahlen weiß sind. Nur bei einer höheren Temperatur, oder unter Einwirkung von elektrischen Entladungen, wenn eine große Zahl von Atomen erregt sind, kann das Auftreten von Absorptionslinien anderer Spektralserien erwartet werden.

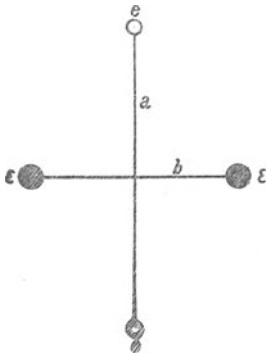
Alles, was hier dargelegt wurde, bezieht sich auf das Atommodell, das von Bohr in Vorschlag gebracht und ausgearbeitet wurde. Es erscheinen jedoch bis zum heutigen Tage noch, wenn auch in geringer Zahl, aber zuweilen seitens der hervorragendsten Forscher, neue, auf völlig anderen Voraussetzungen aufgebaute Atommodelle. Darunter befinden sich auch statische Modelle, in denen sowohl der positive Kern als auch die Elektronen vollkommen unbeweglich sind. Keines von diesen Modellen war imstande, in höherem Grade die Aufmerksamkeit auf sich zu lenken.

In der vorläufigen Übersicht der Reihe von Fragen, der dieser Paragraph gewidmet ist, sprachen wir nur über den Bau des Atoms. Wir wollen noch einige Worte über die Struktur des Moleküls hinzufügen. Es kann hier nur von den einfachsten, nämlich den zweiatomigen Molekülen die Rede sein. Man unterscheidet homopolare,



aus zwei gleichen Atomen bestehende, und heteropolare Moleküle, deren zwei Atome verschiedenen Elementen angehören. Als einfachstes Beispiel eines homopolaren Moleküls erscheint das Wasserstoffmolekül  $H_2$ , während z. B. das Molekül  $HCl$  heteropolar ist. Es muß leider gesagt werden, daß die Frage nach der Struktur des Wasserstoffmoleküls bis jetzt noch nicht gelöst ist. In Anbetracht seiner historischen

Fig. 7.



Bedeutung wollen wir kurz jenes Modell des  $H_2$ -Moleküls betrachten, das Bohr 1913 vorschlug. Es besteht in folgendem.

Zwei Kerne  $E$  (Fig. 7) haben einen Abstand  $2b$  voneinander; in der Ebene, die durch die Mitte der Geraden  $EE$  geht und senkrecht auf dieser steht, kreisen zwei Elektronen  $e$  auf einer Kreisbahn, deren Mittelpunkt auf der Geraden  $EE$  liegt; ihren Radius wollen wir mit  $a$  bezeichnen. Es ist nicht schwer, die Gleichgewichtsbedingungen eines solchen Systems zu bestimmen. Jeder der beiden Kerne  $E$  wird von den zwei Elektronen  $e$  angezogen und vom anderen Kern abgestoßen. Die

ganz elementaren Rechnungen bringen wir nicht. Der Kern befindet sich im Gleichgewicht, wenn

$$b = \frac{a}{\sqrt{3}} \dots \dots \dots (36)$$

ist. Auf ein Elektron wirkt die Anziehungskraft der beiden Kerne und die Abstoßung des anderen Elektrons.

Die in Richtung  $ee$  wirkende Resultante muß der Zentrifugalkraft  $\frac{mv^2}{a}$  gleich sein, wo  $m$  die Masse und  $v$  die Geschwindigkeit des Elektrons ist. Dies liefert die Bedingung

$$\frac{e^2}{a^2} \frac{3\sqrt{3}-1}{4} = 1,004 \frac{e^2}{a^2} = \frac{mv^2}{a} \dots \dots \dots (36a)$$

Außerdem haben wir die Quantenbedingung

$$mva = \frac{h}{2\pi} \dots \dots \dots (36b)$$

(36a) und (36b) liefern

$$a = 0,95 \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} = 0,95 a_0 \dots \dots \dots (36c)$$

wo  $a_0$  der Radius der ersten Bahn eines Wasserstoffatoms ist, siehe (22). Wir brauchen nicht bei den weiteren Eigenschaften dieses Modells zu verweilen. Es mußte aufgegeben werden, weil die Versuchsdaten mit

gewissen Eigenschaften des Wasserstoffs, die das Modell theoretisch voraussagt, nicht übereinstimmen.

Eine Ausnahme stellt die Lichtbrechung in Wasserstoff dar, die Debye (1915) auf Grund des Bohrschen Modells berechnete und als mit den Versuchsdaten übereinstimmend fand.

**§ 6. Elliptische Bahnen. Das Auswahlprinzip.** A. Sommerfeld hat als erster das Bohrsche Atommodell erweitert (1915/16), indem er die Kreisbahnen durch elliptische ersetzte. Diese bemerkenswerte Arbeit bildet ein Ganzes mit einer anderen, in welcher er das Entstehen der Trabanten der Spektrallinien in H und He<sup>+</sup> erklärt hat. Die zweite Arbeit werden wir später betrachten. Die Bewegung der Elektronen um den Kern unterliegt dem Coulombschen Gesetz, das der Form nach dem Schwerkraftgesetz gleich ist. Daraus folgt, daß die Bewegung eines Elektrons um den Atomkern genau so vor sich gehen muß, wie die Bewegung eines Planeten um die Sonne, d. h. nach den Keplerschen Gesetzen. Im allgemeinen Falle bewegt sich das Elektron, dem ersten dieser Gesetze gehorchend, auf einer Ellipse, in deren einem Brennpunkt sich das Zentrum des Atomkerns befindet. Führt man Polarkoordinaten  $r$  und  $\varphi$  ein, deren Anfangspunkt in den Kern gelegt wird, so ergibt das Keplersche Flächengesetz

$$r^2 \frac{d\varphi}{dt} = \text{const} \dots \dots \dots (37)$$

Bei der Planetenbewegung ist uns nichts von besonderen Bedingungen bekannt, denen die Dimensionen der elliptischen Bahnen, z. B. die große Halbachse  $a$ , oder die Gestalt der Bahn unterliegen müssen. Letztere wird bestimmt durch die Exzentrizität

$$\varepsilon = \frac{\sqrt{a^2 - b^2}}{a} \dots \dots \dots (37 a)$$

wo  $b$  die kleine Halbachse der Bahn ist. Bei der Bewegung des Elektrons im Atom müssen wir jedoch Quantenbedingungen einführen, d. h. die Spezialbahnen auswählen, die den möglichen Zuständen des Systems entsprechen und die wir als mögliche Bahnen zu bezeichnen berechtigt sind. Die Bohrschen Kreise werden durch eine einzige Größe  $r$  vollkommen bestimmt und zu ihrer Auswahl genügt ein einmaliges Quanteln. Die elliptische Bewegung wird dagegen von zwei Größen bestimmt und es sind deshalb, nach Sommerfelds Meinung, zwei Quantelungen erforderlich. Es kann danach scheinen, daß ein Atom, in dem sich ein Elektron auf einer Ellipse bewegt, ein System mit zwei Freiheitsgraden darstellt. Doch werden wir sehen, daß dem nicht so ist, und daß ein solches Atom nur über einen Freiheitsgrad verfügt. Nichtsdestoweniger wird das System durch zwei Koordinaten  $q$  (Kap. 2)

bestimmt und es sind zwei Quantelungen erforderlich. Wir sehen hier das Beispiel eines ausgearteten Systems (Kap. II, § 3); auf diese Frage werden wir noch zurückkommen.

Entsprechend den zwei Koordinaten  $r$  und  $\varphi$  haben wir jetzt zwei Quantenbedingungen, siehe (27) und (27a) des zweiten Kapitels,

$$\int_0^{2\pi} p_\varphi d\varphi = i_1 h, \quad \int p_r dr = i_2 h \dots \dots \dots (38)$$

Die Impulse  $p_\varphi$  und  $p_r$  bestimmten wir nach der allgemeinen Formel (20), Kap. II, und zwar zu (wir ersetzen  $E$  durch  $L$ )

$$p = \frac{\partial L}{\partial q'} \dots \dots \dots (38a)$$

wo  $L$  die kinetische Energie und  $q' = \frac{dq}{dt}$  ist ( $t$  ist die Zeit). Bei Polarkoordinaten ist

$$L = \frac{1}{2} m \{ (r')^2 + r^2 (\varphi')^2 \} \dots \dots \dots (38b)$$

Jetzt ergibt (38a)

$$\left. \begin{aligned} p_\varphi &= m r^2 \varphi' = m r^2 \frac{d\varphi}{dt} \\ p_r &= m r' = m \frac{dr}{dt} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (38c)$$

Vergleicht man (38c) mit (37), so sieht man, daß  $p_\varphi$  eine konstante Größe ist, gleich dem Produkt aus der verdoppelten Masse des Elektrons und der Flächenkonstante ( $\frac{1}{2} r^2 \varphi'$ ). Daher verzichten wir auf den Index und schreiben  $p$  statt  $p_\varphi$ . Jetzt ergibt die erste der Gleichungen (38)

$$p = i_1 \frac{h}{2\pi} \dots \dots \dots (39)$$

als erste Quantenbedingung, welche von den möglichen elliptischen Bahnen erfüllt sein muß. Hier ist  $i_1$  eine beliebige ganze positive Zahl.

Wie bereits in Kap. II nach der Formel (27a) gesagt wurde, müssen wir das zweite Quantenintegral (38) vom kleinsten Wert des Radiusvektor  $r$  bis zum größten und wieder zurück bis zum kleinsten erstrecken. Unter dem Integralzeichen setzen wir an Stelle von  $r$  den Winkel  $\varphi$  aus der Gleichung  $r = f(\varphi)$  der Ellipse bei Polarkoordinaten; dann sind die Integralgrenzen 0 und  $2\pi$ . Die Ellipsengleichung hat die Gestalt

$$r = a \frac{1 - \epsilon^2}{1 + \epsilon \cos \varphi} \dots \dots \dots (39a)$$

Setzen wir dieses  $r$  und auch das daraus gefundene  $dr$  in das zweite Integral (38) ein und berechnen dieses in den erwähnten Grenzen, so erhalten wir

$$2 \pi p \left\{ \frac{1}{\sqrt{1-\varepsilon^2}} - 1 \right\} = i_2 h \dots \dots \dots (39b)$$

wo  $i_2$  eine beliebige ganze positive Zahl ist. Setzt man an Stelle von  $p$  (39) ein, so zeigt es sich, daß

$$1 - \varepsilon^2 = \frac{i_1^2}{(i_1 + i_2)^2} \dots \dots \dots (40)$$

ist.

Als mögliche Elektronenbahnen erscheinen nur solche Ellipsen, welche die Bedingungen (39) und (40) erfüllen, in denen  $i_1$  und  $i_2$  ganze positive Zahlen sind. Man nennt die Zahl  $i_1$  die azimutale und  $i_2$  die radiale Quantenzahl. Übrigens werden wir etwas später ganz andere Bezeichnungen und teilweise auch Benennungen einführen, worauf wir der radialen Quantenzahl fast gar nicht mehr begegnen werden. Für eine Kreisbahn ist  $\varepsilon = 0$  und (40) ergibt  $i_2 = 0$ ; es bleibt die Formel (60), die mit der Formel (20) identisch ist. Es gibt verschiedene Möglichkeiten, die Halbachsen  $a$  und  $b$  einer Ellipse, die den Quantenzahlen  $i_1$  und  $i_2$  entspricht, zu berechnen. Sommerfeld zeigt folgenden einfachen, wenn auch etwas indirekten Weg. Wir bezeichnen wie früher, siehe (25), die kinetische Energie der Elektronenbewegung mit  $L$ . Dann ist

$$L = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m \left\{ \left( \frac{dr}{dt} \right)^2 + r^2 \left( \frac{d\varphi}{dt} \right)^2 \right\} \dots \dots (40a)$$

Benutzt man die Gleichungen (39a) und (38b), so erhält man

$$L = \frac{p^2}{m a^2 (1 - \varepsilon^2)^2} \left( \frac{1 + \varepsilon^2}{2} + \varepsilon \cos \varphi \right) \dots \dots (40b)$$

Als potentielle Energie haben wir, siehe (15) und (25a), wenn (39a) eingeführt wird,

$$P = - \frac{E e}{r} = \frac{E e}{a} \frac{1 + \varepsilon \cos \varphi}{1 - \varepsilon^2} \dots \dots \dots (40c)$$

Der ganze Energievorrat  $J = L + P$  darf nicht von der Zeit, d. h. vom Winkel  $\varphi$  abhängen; daher muß der Koeffizient bei  $\varepsilon \cos \varphi$  im Ausdruck für  $J$  gleich Null gesetzt werden. Das ergibt

$$\frac{p^2}{m a^2 (1 - \varepsilon^2)^2} = \frac{E e}{a (1 - \varepsilon^2)} \dots \dots \dots (40d)$$

Setzt man  $p$  aus (39) und  $1 - \epsilon^2$  aus (40) ein, so erhält man eine Formel für die große Halbachse  $a$ ; dann liefern (37a) und (40) auch die kleine Halbachse  $b$ . So erhält man leicht die Formeln

$$a = \frac{h^2}{4\pi^2 m e E} (i_1 + i_2)^2 \dots \dots \dots (41)$$

$$b = \frac{h^2}{4\pi^2 m e E} i_1 (i_1 + i_2) \dots \dots \dots (41 a)$$

Für eine Kreisbahn ist  $i_2 = 0$ ; man erhält  $a = b$ , welches zugleich mit (21) identisch ist.

Im Ausdruck für  $J = L + P$  haben wir den Koeffizienten bei  $\cos \varphi$  gleich Null gesetzt. Es verbleibt

$$J = \frac{p^2}{m a^2 (1 - \epsilon^2)^2} \cdot \frac{1 + \epsilon^2}{2} - \frac{E e}{a(1 - \epsilon^2)}$$

Setzt man hier (40d) ein, so hat man

$$J = - \frac{E e}{2 a} \dots \dots \dots (41 b)$$

d. h. einen Ausdruck, identisch mit (25b), wo der Radius des Kreises durch die große Halbachse der Ellipse ersetzt ist. Die Formeln (41) und (41 b) ergeben

$$J = - \frac{2\pi^2 m e^2 E^2}{h^2} \cdot \frac{1}{(i_1 + i_2)^2} \dots \dots \dots (42)$$

Es ist von großer Wichtigkeit, daß die große Halbachse  $a$  und die Energie  $J$  nur von der Summe  $i_1 + i_2$  der beiden Quantenzahlen, der azimutalen und der radialen, abhängen. Sie sind gleich für alle elliptischen Bahnen, für welche diese Summe den gleichen Zahlenwert hat. Vergleicht man (42) mit (26), wo  $E = Z e$  gesetzt ist, so sieht man, daß die Energie  $J$  des Atoms beim Bohrschen Kreise und bei der Sommerfeldschen Ellipse genau den gleichen Ausdruck hat. Die Rolle des Halbmessers im ersten Falle spielt im zweiten die große Halbachse. Auf Grund des dritten Keplerschen Gesetzes hängen die Umdrehungszeiten von den großen Halbachsen ab; daraus läßt sich leicht ableiten, daß auch diese Zeiten gleich sind, wenn  $i_1 + i_2$  denselben Wert besitzt.

Wir sehen, daß in unseren Endformeln (40), (41), (41 a) und (42) als Resultat des Quantelns nur die Größen  $(i_1 + i_2)$  und  $i_1$  enthalten sind. Dies zwingt uns, folgende neue, heute mehr oder weniger allgemein gültige Bezeichnungen einzuführen:

$$\left. \begin{aligned} i_1 &= k \\ i_1 + i_2 &= k + i_2 = n \\ n - k &= i_2 \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (43)$$

Die Bezeichnung  $i_2$  könnte man überhaupt fortlassen, doch werden wir in der Folge zuweilen  $i_2$  statt  $n - k$  schreiben, um einige Ableitungen sowie Formeln zu vereinfachen und um zu unterstreichen, daß im gegebenen Falle eine radiale Quantenzahl vorliegt. Die Zahl  $n$  nennen wir **Hauptquantenzahl**, die Zahl  $k$  ( $= i_1$ ), wie zuvor, **azimutale** Quantenzahl. Unsere Formeln (40), (41), (41 a) und (42) erhalten jetzt folgende Gestalt:

$$1 - \varepsilon^2 = \frac{k^2}{n^2} \dots \dots \dots (43 a)$$

$$a = \frac{h^2}{4 \pi^2 m e E} n^2 \dots \dots \dots (43 b)$$

$$\left. \begin{aligned} b &= \frac{h^2}{4 \pi^2 m e E} n k \\ \frac{a}{b} &= \frac{n}{k} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (43 c)$$

$$J = - \frac{2 \pi m e^2 E^2}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2} = - \frac{c R h}{n^2} Z^2 \dots \dots \dots (44)$$

In der letzten Formel haben wir die Rydbergkonstante, siehe (32), und die Ordnungszahl  $Z = E:e$  des Elements eingeführt. Man sieht sofort, daß (44) der Form nach mit (26) identisch ist, nur steht jetzt statt der einzigen Quantenzahl  $i$  des Kreises die Hauptquantenzahl  $n$ . Auf diese Weise entspricht eine jede mögliche elliptische Bahn der gleichen Atomenergie wie die Kreisbahn von Bohr.

Ferner sehen wir, daß eine elliptische Bahn durch die Zahlen  $n$  und  $k$  vollkommen bestimmt wird. Daher ist es üblich, eine bestimmte elliptische Bahn mit

$$\text{Bahn } n_k \dots \dots \dots (45)$$

zu bezeichnen.

**Alle Bahnen mit gleichem  $n$  haben gleich große Halbachsen und erweisen sich als gleiche Energieniveaus.** Vom Index  $k$  hängt die Exzentrizität (oder die kleine Halbachse) der Ellipse ab.

Eine Gesamtheit von Ellipsen mit gleichem  $n$  wollen wir als Gruppe bezeichnen, charakterisiert durch den Buchstaben  $n$ ; wir nennen sie  $n$ -Gruppe. Eine andere soll  $m$ -Gruppe heißen. Eine Verwechslung mit dem  $m$ , das die Masse eines Elektrons bedeutet, kann nicht vorkommen.

Betrachten wir näher alle diese Gruppen und die Ellipsen, aus denen sie bestehen. Da  $n = k + i_2$  ist, siehe (42), wo alle drei Buch-

staben ganze Zahlen bezeichnen, so ist es klar, daß bei gegebenem  $n$  die Größe  $k$  die Werte  $k = 0$  ( $i_2 = n$ ), 1, 2, 3, ... ( $n - 1$ ) und  $n$  ( $i_2 = 0$ ) haben kann. Jedoch ergibt der Fall  $k = 0$ , siehe (43 a) und (43 c),  $\epsilon = 1$  und  $b = 0$ . Dies besagt, daß die Ellipse in eine Gerade übergeht, die durch den Kern verläuft.

Eine solche Bahn ist offenbar nicht möglich und somit kommt der Fall  $k = 0$  nicht in Frage. In der  $n$ -Gruppe befinden sich folglich die Bahnen

$$n_1, n_2, n_3, \dots, n_n \dots \dots \dots (45 a)$$

d. h. im ganzen  $n$  elliptische Bahnen. Davon ist  $n_n$  ein Kreis, denn bei  $k = n$  haben wir  $a = b$ , siehe (43 b) und (43 c), und  $\epsilon = 0$ , siehe (43 a).

Somit erweist sich in jeder Gruppe eine der Bahnen als identisch mit dem Kreise der ursprünglichen Theorie von Bohr. Ihr Radius ist gleich der großen Halbachse aller übrigen elliptischen Bahnen derselben Gruppe. Auf diese Weise behält die Sommerfeldsche Theorie alle Kreise von Bohr, fügt aber einem jeden noch  $(n - 1)$  elliptische mögliche Bahnen hinzu. Die allen Ellipsen  $n_k$  einer gegebenen  $n$ -Gruppe gemeinsame große Achse wollen wir mit  $a_n$  bezeichnen; sie ist gleich dem Radius des Kreises  $n_n$ . Die kleinen Achsen der Ellipsen einer Gruppe bilden eine arithmetische Reihe, wie man dies aus der Formel (43 c) ersieht. Wir wollen wenigstens die ersten vier Gruppen etwas näher betrachten.

In der ersten Gruppe ( $n = 1$ ) haben wir einen Kreis 1, mit dem Radius

$$a_1 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e E} = \frac{a_0}{Z} \dots \dots \dots (45 b)$$

wo  $a_0$  der Radius für Wasserstoff, siehe (22), und  $Z = E:e$  die Ordnungszahl des Elements sind.

In der zweiten Gruppe ( $n = 2$ ) haben wir den Kreis 2<sub>3</sub> und eine Ellipse 2<sub>1</sub>, wobei

$$a_2 = 4 a_1, \quad b = \frac{1}{2} a_2, \quad \epsilon = \frac{1}{2} \sqrt{3} \dots \dots \dots (45 c)$$

ist.

In der dritten Gruppe ( $n = 3$ ) den Kreis 3<sub>3</sub> und zwei Ellipsen;  $a_3 = 9 a_1$ ;

$$\left. \begin{aligned} \text{Ellipse } 3_2 \dots b &= \frac{2}{3} a_3, \quad \epsilon = \frac{1}{3} \sqrt{5} \\ \text{" } 3_1 \dots b &= \frac{1}{3} a_3, \quad \epsilon = \frac{1}{3} \sqrt{8} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (45 d)$$





Geht ein Elektron von einer beliebigen Bahn der  $m$ -Gruppe auf eine beliebige der  $n$ -Gruppe über, so geht die Energie

$$W_{m,n} = J_m - J_n = c R h Z^2 \left\{ \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right\} \dots \dots (46b)$$

verloren.

Sie wandelt sich in ein Quantum Strahlungsenergie und es ist somit

$$W_{m,n} = \nu_{m,n} h \dots \dots \dots (46c)$$

Daraus finden wir

$$\nu_{m,n} = c R Z^2 \left\{ \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right\} \dots \dots \dots (46d)$$

Als Wellenzahl ergibt sich

$$n_{m,n} = R Z^2 \left\{ \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right\} \dots \dots \dots (47)$$

In der letzten Formel haben links in der symbolischen Bezeichnung die beiden Buchstaben  $n$  natürlich nichts miteinander zu tun.

Die Formeln (46d) und (47) sind identisch mit (28) und (28a), wenn man den Ausdruck (32) für  $R$  in Betracht zieht. Der Unterschied besteht nur darin, daß hier an Stelle der Quantenzahlen  $i$  und  $k$  die Hauptquantenzahlen  $n$  und  $m$  stehen. Wir haben eine beliebige Bahn der  $n$ -Gruppe mit  $n_k$  bezeichnet; eine beliebige Bahn der  $m$ -Gruppe wollen wir nun durch  $m_l$  kennzeichnen. Hier kann die Zahl  $k$  die  $n$ -Werte 1, 2, 3, ...,  $n$  und die Zahl  $l$  die  $m$ -Werte 1, 2, 3, ...,  $m$  annehmen.

Überblicken wir alles, was vorhergegangen ist, besonders die letzten Formeln von (46) bis (47), so kommen wir zum Schluß, daß die Sommerfeldsche Theorie, welche die Bohrschen Kreise durch Ellipsen ersetzte, scheinbar nichts Neues gebracht hat: die Anzahl, die Verteilung und die relative Intensität der Spektrallinien sind unverändert geblieben. Nur die Entstehungsbedingungen der einzelnen Linien sind andere geworden. Nach der Bohrschen Theorie kann eine bestimmte Spektrallinie von der Schwingungszahl  $\nu_{i,k}$  nur beim Übergang eines Elektrons von der  $k$ -ten Kreisbahn auf die  $i$ -te entstehen. Nach der Sommerfeldschen Theorie entsteht die gleiche Spektrallinie, deren Schwingungszahl wir jetzt mit  $\nu_{m,n}$  bezeichnen, beim Übergang des Elektrons von einer beliebigen Bahn  $m_l$ , also von im ganzen  $m$  Bahnen der  $m$ -Gruppe auf eine beliebige Bahn  $n_k$ , d. h. von  $n$  Bahnen der  $n$ -Gruppe. Das kommt daher, daß allen Bahnen derselben Gruppe das gleiche Energieniveau, oder, anders ausgedrückt, der gleiche Term entspricht. Es hat sich mithin nur die Zahl der Möglichkeiten des Entstehens einer gegebenen Spektrallinie geändert. Statt einer Möglichkeit haben wir, wie es scheinen muß,  $n m$  Möglichkeiten. Nehmen wir z. B. die Wasserstofflinie  $H_\gamma$ , die nach Bohr beim Übergang des

Elektrons von der fünften Bahn auf die zweite ( $k = 5, i = 2$ ) entsteht. Nach der neuen Theorie kann diese Linie scheinbar bei  $5 \cdot 2 = 10$  verschiedenen Übergängen des Elektrons von einer beliebigen der fünf Bahnen  $5_l$  ( $l = 1, 2, 3, 4, 5$ ) der fünften Gruppe auf eine beliebige der zwei Bahnen  $2_k$  ( $k = 1, 2$ ) der zweiten Gruppe entstehen. Wir werden jedoch gleich sehen, daß dieses nicht der Fall ist, und daß in Wirklichkeit die Anzahl der möglichen Übergänge bedeutend kleiner ist.

Es erwiesen sich die Formeln (46c) und (47) als gleich den Formeln (28) und (28a). Wir fügen hinzu, daß bei Berücksichtigung der Bewegung des Kerns, wie in § 3, ein Faktor  $M:(M + m)$  erscheint und die Formeln (46c) und (47) den Formeln (30) und (30a) gleich werden.

Im Jahre 1918 erschien eine Arbeit von A. Rubinowicz, in der zum erstenmal das sogenannte Auswahlprinzip auftritt. Dieses Prinzip besagt, daß bei weitem nicht alle Übergänge eines Elektrons von den Bahnen  $m_l$  auf die Bahnen  $n_k$  möglich sind, sondern nur einige ganz bestimmte, nach diesem Prinzip ausgewählte. Es muß jedoch bemerkt werden, daß dieses Prinzip in der Gestalt, wie es A. Rubinowicz brachte, sowie die Überlegungen, denen er folgte, heute schon teilweise ihre frühere Bedeutung eingebüßt haben, da ein neues, ungemein wichtiges Prinzip, das Korrespondenzprinzip, von Bohr entdeckt, eine noch genauere Formulierung des Auswahlprinzips gibt. Das Korrespondenzprinzip werden wir in der Folge kennenlernen. Eine Darlegung der theoretischen Grundlagen, die zum Auswahlprinzip führen, kann hier nicht gegeben werden; wir begnügen uns mit einer einfachen Formulierung. Dies Prinzip gibt nicht nur die möglichen Übergänge des Elektrons an, sondern auch die Art der Polarisation der Strahlen, die bei einem Übergang ausgesandt werden.

Es ist hier die Rede vom Übergang eines Elektrons zwischen den Bahnen  $m_l$  und  $n_k$  und es ist dabei nur gegeben, daß  $m > n$  ist. Da die Energie mit der Ordnungszahl der Bahnengruppe wächst, und da ferner bei einem Übergang, der nicht durch äußere Einwirkung (Energiezufluß, Stoß) hervorgerufen wurde und Ausstrahlung im Gefolge hat, die Atomenergie unbedingt abnehmen muß, so ist es klar, daß ein Übergang des Elektrons nur in der Richtung

$$m_l \rightarrow n_k \dots \dots \dots (47a)$$

erfolgen kann.

Diese Frage kann sich nur auf die azimutalen Quantenzahlen  $l$  und  $k$  beziehen. Da bei gegebenen  $m$  und  $n$  allen Zahlen  $l = 1, 2, 3, \dots, m$  und allen Zahlen  $k = 1, 2, 3, \dots, n$  die gleichen Energieniveaus (gleiche Terme) entsprechen, so leuchtet es ohne weiteres ein, daß  $l$  sowohl größer, als auch kleiner als  $k$  sein kann. Das Auswahlprinzip besagt:

Der absolute Wert der Differenz  $|l - k|$  kann nicht größer als Eins sein. Da  $l$  und  $k$  ganze Zahlen sind, so ist es klar, daß es für  $l - k$  nur drei mögliche Werte gibt:

$$l - k = +1, 0, -1 \dots \dots \dots (48)$$

Ist  $l - k = +1$  oder  $-1$ , so ist der ausgesandte Strahl zirkular polarisiert; bei  $l - k = 0$ , d. h. bei  $l = k$  ist die Polarisation geradlinig (Bd. II). Jedoch führt die erwähnte genauere Formulierung zum Resultat, daß der Fall  $l - k = 0$  unter normalen Bedingungen gleichfalls unmöglich ist. Es verbleiben demnach nur zwei Bedingungen für die Möglichkeit eines Übergangs:

$$l - k = +1 \quad \text{und} \quad l - k = -1 \dots \dots \dots (48a)$$

Dabei ist der ausgehende Strahl stets zirkular polarisiert. Diese Polarisation können wir in der von uns betrachteten Spektrallinie nicht erkennen, denn ihr Licht stammt von einer enormen Zahl von Atomen, in denen die Kreisebenen alle möglichen Lagen im Raume besitzen können, weswegen die beobachtete Integralerscheinung völlig depolarisiert erscheint. Der Fall  $l - k = 0$  wird möglich, wenn das Atom äußeren Kräften unterliegt, z. B. wenn es sich in einem elektrischen Felde befindet.

Bestimmen wir jetzt die Folgerungen, die sich aus dem Auswahlprinzip für die Balmerische Wasserstoffserie  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$ ,  $H_\gamma$  und  $H_\delta$  ergeben. Der Strahl  $H_\alpha$  könnte bei Übergängen von den Bahnen

$$3_3, 3_2, 3_1 \text{ auf die Bahnen } 2_2 \text{ und } 2_1$$

entstehen.

Statt der  $3 \cdot 2 = 6$  denkbaren Übergänge sind nur drei möglich: von den Ellipsen  $3_1$  und  $3_3$  auf den Kreis  $2_2$  und von der Ellipse  $3_2$  auf die Ellipse  $2_1$ . Ein Übergang von  $3_3$  auf  $2_1$  ist nicht möglich, denn es ist  $l - k = 3 - 1 = 2$ . Übergänge von  $3_2$  auf  $2_2$  und von  $3_1$  auf  $2_1$  sind möglich, z. B. in einem elektrischen Felde. Man ersieht leicht, daß fast das gleiche sich auf alle übrigen Linien der Balmerserie bezieht, deren Schema

$$m_l \rightarrow 2_2 \text{ und } 2_1$$

ist, wo  $m > 3$ . Es ist klar, daß  $l$  nur die Werte 3, 2 und 1 haben kann; möglich sind nur die Übergänge von den Ellipsen  $m_3$  und  $m_1$  auf den Kreis  $2_2$  und von der Ellipse  $m_2$  auf die Ellipse  $2_1$ . Ein Übergang vom Kreise  $m_m$  auf den Kreis  $2_2$  ist nur für die Linie  $H_\alpha$  möglich. Jedoch sind z. B. in einem elektrischen Felde noch zwei Übergänge möglich: von der Ellipse  $m_2$  auf den Kreis  $2_2$  und von der Ellipse  $m_1$  auf die Ellipse  $2_1$ ; in diesem Falle ist für die Linie  $H_\alpha$  nur ein Übergang vom Kreise  $3_3$  auf die Ellipse unmöglich. Zwecks Vervollständigung müssen wir schon jetzt bemerken, daß in einem elektrischen Felde nicht

nur ein Übergang unter der Bedingung  $l - k = 0$  möglich wird, sondern noch eine andere Erscheinung auftritt, die wir gleich kurz erwähnen wollen; später soll sie ausführlich betrachtet werden. Dem Vorangegangenen fügen wir vorerst noch hinzu, daß verschiedene Übergänge des Elektrons von der  $m$ -Gruppe zur  $n$ -Gruppe ungleiche Wahrscheinlichkeit haben und deshalb nicht gleich oft vorkommen können. Daraus folgt, daß übereinstimmende Spektrallinien  $m_l \rightarrow n_k$  ungleiche Intensität besitzen können. Das Auswahlprinzip bezieht sich nicht nur auf Atome mit einem Elektron (H, He<sup>+</sup>, Li<sup>++</sup>), sondern, wie wir später sehen werden, auch auf solche, die in § 5 betrachtet wurden.

Wir sahen, daß alle Bahnen einer Gruppe einem gleichen Energieniveau entsprechen. Jedoch bereits in seiner ersten Arbeit (1915) hat Sommerfeld vier Fälle erwähnt, wo die Bahnen solchen Veränderungen unterworfen sein können, bei denen die Bahnen einer gegebenen Gruppe sich nicht mehr auf dem gleichen Energieniveau  $J$  befinden, so daß die Atomenergie davon abhängt, auf welcher Bahn der gegebenen Gruppe sich das Elektron bewegt. Mit anderen Worten, es wird die Energie  $J$  zu einer Funktion nicht nur der Hauptquantenzahl  $n$ , sondern auch der azimuthalen  $k$ . Dann entsprechen den verschiedenen Übergängen des Elektrons von den Bahnen der  $m$ -Gruppe auf die der  $n$ -Gruppe nicht völlig gleiche Mengen der verlorenen Energie  $W$ , siehe (46 a), und daher auch ungleiche Schwingungszahlen  $\nu$  in den entstehenden Quanten der Strahlungsenergie, siehe (46 c). Die Größen  $W$  und  $\nu$  werden zu Funktionen nicht lediglich der zwei Größen  $m$  und  $n$ , sondern der vier Größen:  $m$ ,  $n$ ,  $l$  und  $k$ . In diesem Falle werden sich die übereinstimmenden Spektrallinien, die wir in § 6 besprochen haben, nicht mehr decken: es entsteht eine Zersplitterung der Spektrallinie. Die vier von Sommerfeld erwähnten Fälle sind folgende:

1. Das Atom befindet sich in einem elektrischen Felde, unter dessen Einwirkung die Bahnen einer Gruppe ungleich verzerrt werden, infolgedessen sich auch das Energieniveau ungleich ändert. Die Zersplitterung der Spektrallinien in diesem Falle ist eben die in Bd. V erwähnte Starksehe Erscheinung (1913).

2. Ein Magnetfeld muß gleichfalls die bewegten Elektronen beeinflussen, ihre Bahnen verzerren und auf Grund der gleichen Überlegungen eine Zersplitterung der Spektrallinien hervorrufen. Dies ist der Zeemaneffekt (1896), den wir in Bd. V ausführlich betrachtet haben.

3. In Atomen, die mehr als ein Elektron enthalten, können innere elektrische und magnetische Felder vorhanden sein, die die Bahnen des äußeren Elektrons (§ 5) beeinflussen. Übergänge des letzteren von einer möglichen Bahn auf eine andere rufen Spektrallinien im sichtbaren und im ultravioletten Teil des Spektrums hervor. Damit erklärt sich die

Ersetzung der Balmerreihe durch eine Reihe von Serien in den Spektren verschiedener Elemente.

In diesen drei Fällen ist im Atom eine gewisse vorherrschende Richtung vorhanden, nämlich die Richtung der Feldkraft. Auf alle drei Fälle bezieht sich daher das in § 5 über die räumliche Quantelung Gesagte. Es erscheinen demnach in den Formeln drei Quantenzahlen.

4. Der vierte Fall wird im nächsten Paragraphen betrachtet werden.

**§ 7. Sommerfelds Erklärung der Trabanten der Spektrallinien des Wasserstoffs und des ionisierten Heliums.** In Bd. II wurde in der Lehre von der Strahlungsenergie, Kap. 7, § 9, ziemlich ausführlich über die Trabanten der Spektrallinien berichtet, so daß wir es nicht nötig haben, auf diese Frage zurückzukommen. Es genügt, daran zu erinnern, daß die Entfernung der Trabanten voneinander oder von der Hauptlinie, sofern eine solche vorhanden ist, zuweilen in Hundertstel Ångström gemessen wird. Diese Trabanten stellten seit dem Jahre 1892, als sie von Michelson entdeckt wurden, bis zum Jahre 1916 ein vollständiges Rätsel dar. 1916 fand Sommerfeld für H und He<sup>+</sup> eine ausreichende Erklärung der Feinstruktur der Spektrallinien. In § 2, III, sind die Formeln (12) und (13) für die Masse  $m$  und die kinetische Energie  $E_k$  eines bewegten Körpers angeführt. Wir geben ihnen jetzt eine andere Gestalt, indem wir  $E_k$  durch die von uns in § 4 eingeführte Bezeichnung  $L$  ersetzen:

$$\left. \begin{aligned} m &= \frac{m_0}{\sqrt{1 - \beta^2}} \\ \beta &= \frac{v}{c} < 1 \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (49)$$

$$L = m_0 c^2 \left\{ \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} - 1 \right\} \dots \dots \dots (49a)$$

Hier ist  $m_0$  die Masse eines ruhenden Körpers und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit. Die vierte der oben angeführten Ursachen, welche die Energieniveaus der verschiedenen Bahnen ungleich beeinflussen und eine Zersplitterung der Spektrallinien hervorrufen können, besteht eben in der Abhängigkeit der Masse  $m$  des Elektrons von seiner Geschwindigkeit. Sommerfeld hat eine umfangreiche und erschöpfende mathematische Theorie der Bewegung eines Elektrons um den Kern unter den Bedingungen (49) und (49a) gegeben. Wir können hier nicht alle, teilweise ziemlich komplizierten Ableitungen wiederholen, sondern müssen uns damit begnügen, auf den allgemeinen Gang der Berechnungen hinzuweisen und eine Übersicht der Endresultate zu geben. Übrigens ist der allgemeine

Gang der Berechnungen mit dem im letzten Paragraphen angegebenen vollkommen identisch. Vor allem wollen wir zwei neue Größen  $\alpha$  und  $\gamma$  einführen, die in der vorliegenden Frage von großer Bedeutung sind. Die Formeln (49) und (49a) zeigen, daß die Größe  $\frac{v}{c}$  eine große Rolle spielen muß. Die Größe  $\alpha$  ist ein Spezialwert von  $\frac{v}{c}$  für den Fall, daß ein Elektron sich mit einer Geschwindigkeit  $v_0$  auf der ersten Bahn im Wasserstoffatom bewegt; die Größe  $v_0$  und der Radius  $a_0$  dieser Bahn sind in (24c) und (24a) gegeben, die Größe  $\alpha$  aber in (24) und (24b) beträgt

$$\alpha = \frac{v_0}{c} = \frac{2\pi e^2}{c h} \dots \dots \dots (49b)$$

$$\alpha = 7,29 \cdot 10^{-3}; \quad \alpha^2 = 5,31 \cdot 10^{-5} \dots \dots \dots (49c)$$

Die erste Quantenbedingung (39) bleibt unverändert (siehe unten); indem wir unsere neuen Bezeichnungen, siehe (43), einführen, schreiben wir sie in der Gestalt

$$2\pi p = k h \dots \dots \dots (50)$$

wo  $p$  die Flächenkonstante, siehe  $p_\varphi$  in (38c), d. h. das Moment der Bewegungsgröße eines Elektrons ist und  $k$  die azimutale Quantenkonstante. Die zweite Größe  $\gamma$ , die wir einführen, beträgt

$$\gamma^2 = 1 - \frac{e^2 E^2}{c^2 p^2} = 1 - \frac{p_0^2}{p^2} \dots \dots \dots (50a)$$

wo

$$p_0 = \frac{e E}{c} \dots \dots \dots (50b)$$

ist.

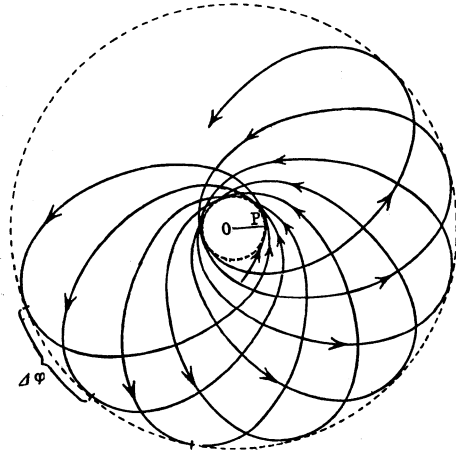
Es zeigt sich, daß  $p_0$ , allgemein gesprochen, bedeutend kleiner ist als  $p$ , so daß  $\gamma$  von der Eins wenig verschieden ist. Bei Benutzung der Formel (49) müssen wir im Auge behalten, daß die Masse  $m$  des Elektrons sich während seiner Bewegung ändert. Sie erreicht ihren Höchstwert an dem dem Kern nächsten Punkte der Bahn, den wir analog dem entsprechenden Punkte einer Planetenbahn, Perihelium nennen wollen. Diese Änderung der Masse muß besonders groß ausfallen bei lang auseinandergezogenen Ellipsen, die eine große Exzentrizität  $\epsilon$  oder eine kleine azimutale Quantenzahl  $k$  besitzen, d. h. bei Ellipsen von dem Typ  $n_1$ .

Sommerfeld bestimmt die Gleichung für die Elektronenbahn und findet sie in Polarkoordinaten (Anfangspunkt im Kern) in der Gestalt

$$r = a \frac{1 - \epsilon^2}{1 + \epsilon \cos \gamma \varphi} \dots \dots \dots (51)$$

Sie unterscheidet sich von der Ellipsengleichung (39 a) nur dadurch, daß hier an Stelle von  $\varphi$  der Ausdruck  $\gamma \varphi$  tritt, wo das in (50 a) gegebene  $\gamma$ , wie gesagt, von der Eins wenig verschieden ist. Vergrößert sich in der Gleichung (39 a) das Azimut  $\varphi$  um  $2\pi$ , so nimmt der Radiusvektor  $r$  den alten Wert an, und es bleibt folglich das dem kleinsten  $r$  entsprechende Perihelium auf seinem alten Platz. In Gleichung (51) erhält der Radius  $r$  seinen früheren Wert, wenn  $\gamma \varphi$  sich um  $2\pi$ , d. h. das Azimut  $\varphi$  um  $\frac{2\pi}{\gamma} > 2\pi$  vergrößert. Nehmen wir an, der Punkt  $P$

Fig. 9.



der kleinste Radius, von dem aus wir das Azimut  $\varphi$  rechnen werden. Dann wird sich das Elektron von neuem auf der gleichen kürzesten Entfernung vom Kern, d. h. im Perihelium, befinden, wenn  $\varphi = \frac{2\pi}{\gamma} > 2\pi$  ist. Dies bedeutet, daß das Perihelium sich etwas links vom Punkte  $P$  von  $O$  aus gesehen, befinden wird. Es ist ersichtlich, daß in der Zeit einer vollen Umdrehung des Elektrons die große Achse, oder einfach die ganze Bahn, sich um den Winkel

$$\Delta \varphi = \frac{2\pi}{\gamma} - 2\pi \dots \dots \dots (51 a)$$

gedreht hat.

In Fig. 9 ist die tatsächliche Bahn des Elektrons dargestellt. Die Drehung des Periheliums hat dieselbe Richtung (in Fig. 9 entgegen dem Uhrzeigersinn) wie auch die Bewegung des Elektrons um den Kern. Punktirt gezeichnet sind die Wege des Periheliums und des Apheliums. Auf dem zweiten von ihnen ist der Kreisbogen abgegrenzt, der einem Drehungswinkel  $\Delta \varphi$  entspricht.

Von den beiden Quantenbedingungen hat die erste die Gestalt

$$\int_0^{2\pi} p_\varphi d\varphi = kh \dots \dots \dots (51 b)$$

Daß die Grenzen 0 und  $2\pi$  sein müssen, ist aus dem in § 3 des zweiten Kapitels über die bedingt-periodischen Systeme Gesagten ersicht-

lich. Hier ist  $p_\varphi$ , wie vorher, das Moment der Bewegungsgröße, gleich der Flächenkonstante, was uns zu der Gleichung (50) führt.

Die zweite Quantenbedingung (38) kann jetzt symbolisch in der Gestalt

$$\int_{\psi=0}^{2\pi} p_r dr = i_2 h \dots \dots \dots (51c)$$

dargestellt werden, wo  $\psi = \gamma \varphi$  ist und angenommen wird, daß die Variable  $r$  unter dem Integralzeichen durch die Variable  $\psi$  ersetzt ist.

Wie auch früher, siehe (38c), ist  $p_r = m r' = m \frac{dr}{dt}$ . Unter Benutzung der Formel (51) findet Sommerfeld

$$p_r dr = p \varepsilon^2 \gamma \frac{\sin^2 \psi}{(1 + \varepsilon \cos \psi)^2} d\psi \dots \dots \dots (51d)$$

In der Formel (51c) haben wir die alte Bezeichnung  $i_2$  der radialen Quantenzahl beibehalten. Auf Grund von (43) hätten wir statt  $i_2$  auch  $n - k$  setzen können. Doch, wie schon nach (51c) bemerkt wurde, werden wir in einigen Fällen zur Vereinfachung der Formeln die Bezeichnung  $i_2$  wählen. Als wir es mit der Ellipse (39a) zu tun hatten, ergab uns die zweite Quantenbedingung die Formel (40), die nach Einführung der neuen Bezeichnungen (43) die Gestalt (43a) annahm, wo der Buchstabe  $i_2$  nicht vorkommt. Setzt man aber (51d) in (51c) ein, so erhält man statt (43a) die Formel

$$1 - \varepsilon^2 = \frac{k^2 \gamma^2}{(k \gamma + i_2)^2} \dots \dots \dots (52)$$

Natürlich könnten wir auch hier  $i_2$  durch  $n - k$  ersetzen, wir hätten dann aber den etwas unhandlichen Ausdruck

$$1 - \varepsilon^2 = \frac{k^2 \gamma^2}{[n + k(\gamma - 1)]^2}$$

erhalten.

Statt der Größe  $k \gamma$  können wir  $\alpha$  einführen, siehe (49b), wenn  $p$  aus (50) in (50a) eingesetzt wird; außerdem setzen wir noch  $E:e = Z$  ein. Dann erhalten wir

$$k \gamma = \sqrt{k^2 - \alpha^2 Z^2} \dots \dots \dots (52a)$$

Hier sieht man klar, daß bei kleinem  $Z$  die Größe  $\gamma$  von der Eins wenig verschieden ist. (52) und (52a) ergeben

$$1 - \varepsilon^2 = \frac{k^2 - \alpha^2 Z^2}{[i_2 + \sqrt{k^2 - \alpha^2 Z^2}]^2} \dots \dots \dots (52b)$$

Der weitere Gang der Berechnungen ist demjenigen analog, der zu den Formeln (28) und (28a) und darauf zu (46c) und (47) geführt hat.



Man berechnet die Atomenergie, wenn sich das Elektron auf einer der Bahnen bewegt, und zwar nach der Formel (49 a) für die kinetische Energie. Darauf nimmt man die Differenz der Energiewerte auf zwei Bahnen und setzt sie gleich einem Quantum Ausstrahlungsenergie. Dieses gibt uns die Schwingungsfrequenz für die entstehende Spektrallinie und darauf auch die Wellenzahl. Bezüglich der Bezeichnungen, deren wir uns bedienen werden, muß folgendes gesagt werden. Hatten wir geschlossene Ellipsen vor uns, so hing die Energie von einem Parameter  $n$  oder  $m$ , siehe (46) und (46 a), ab, die Schwingungsfrequenz dagegen sowie die Wellenzahl von zweien,  $n$  und  $m$ , siehe (46 c) und (47). Jetzt hängt die Energie wie auch die Exzentrizität  $\varepsilon$  von zwei Parametern ab, z. B.:  $n$  und  $k$  oder  $m$  und  $l$ , an deren Stelle auch  $i_2$  und  $k$  oder  $i_2'$  und  $l$  gesetzt werden können. Die Frequenz und die Wellenzahl dagegen hängen von vier Parametern ab:

$$n, k, m, l \text{ oder } i_2, k, i_2', l \dots \dots \dots (53c)$$

Diese Parameter durch Indexe an den Buchstaben  $J$ ,  $\nu$  und  $n$  zu kennzeichnen, wäre äußerst unbequem, daher lassen wir einen solchen ganz fort oder setzen ihn eingeklammert neben den Buchstaben, zu dem er gehört. Für die Atomenergie bei Bewegung des Elektrons auf der Bahn  $k, i_2$  findet Sommerfeld den Ausdruck

$$1 + \frac{J(k, i_2)}{m_0 c^2} = \left\{ 1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{[i + \sqrt{k^2 - \alpha^2 Z^2}]^2} \right\}^{-1/2} \dots (53)$$

Die Frequenz und die Wellenzahl wollen wir einfach mit  $\nu$  und  $n$  bezeichnen; die Parameter, von denen sie abhängen, ersieht man aus ihren algebraischen Ausdrücken. Zieht man (32) und (49 b) sowie die Grundformel

$$J(l, i_2') - J(k, i_2) = \nu h \dots \dots \dots (53a)$$

in Betracht, so erhält man die Sommerfeldsche Endformel für die Schwingungsfrequenz der ausgestrahlten Spektrallinie. Der Vereinfachung wegen bezeichnen wir die ganze rechte Seite der Gleichung (53) mit  $F(k, i_2)$ , d. h. wir setzen

$$1 + \frac{J(k, i_2)}{m_0 c^2} = F(k, i_2) \dots \dots \dots (53b)$$

Dann ergeben (54a), (32) und (49 b):

$$\nu = \frac{2cR}{\alpha^2} \{ F(l, i_2') - F(k, i_2) \} \dots \dots \dots (54)$$

$$n = \frac{2R}{\alpha^2} \{ F(l, i_2') - F(k, i_2) \} \dots \dots \dots (54a)$$

Für Wasserstoff ( $Z = 1$ ) und für  $\text{He}^+$  ( $Z = 2$ ) werden unsere Formeln verhältnismäßig einfacher. Wir sehen, daß  $\nu$  und  $n$  nicht mehr

bloß von den zwei Bahngruppen  $m = l + i'_2$  und  $n = k + i_2$ , zwischen denen der Übergang des Elektrons stattfindet, abhängen, sondern auch davon, zwischen welchen speziellen Bahnen dieser Übergang erfolgt. Die Spektrallinien, die bei geschlossenen elliptischen Bahnen übereinstimmten, decken sich nicht mehr. Statt einer Spektrallinie müssen wir jetzt eine Reihe voneinander nahen Linien erhalten. Darin besteht die berühmte Erklärung der Trabanten der Spektrallinien, die Sommerfeld 1916 gegeben hat. Um jedoch diese Erklärung als richtig anerkennen zu können, mußte man die Resultate der oben dargelegten Theorie mit den aus unmittelbaren Beobachtungen gewonnenen Daten vergleichen, und zwar in quantitativer Hinsicht. Die Anzahl und die Lage der beobachteten Trabanten müssen den Voraussagen der Theorie entsprechen.

Die Formeln (54) und (54 a), in denen die Funktionen  $F$  durch einen komplizierten Ausdruck bestimmt werden, siehe (53) rechts, sind für weitere Ableitungen zu unbequem und geben kein klares und leicht verständliches Bild von dem Einfluß, den die Abhängigkeit der Masse und Energie von der Bewegungsgeschwindigkeit des Elektrons ausübt. Als besonders charakteristisch in der neuen Theorie ist das Auftreten der Größe  $\alpha^2 = 5,31 \cdot 10^{-5}$ ; man begegnet ihr nur in der Kombination  $\alpha^2 Z^2$ . Für große  $Z$  ist das bereits keine kleine Größe. Für Uran ist  $Z = 91$  und  $\alpha^2 Z^2 = 0,4397$ . Hat man H und  $\text{He}^+$  ( $Z = 1$  und  $2$ ) im Auge, so kann man  $\alpha^2 Z^2$  als eine kleine Größe betrachten und die Funktion  $F$  nach den Potenzen derselben zerlegen. Zur Vereinfachung der Formeln werden wir nicht die Größen  $\nu$  und  $n$ , siehe (54) und (54 a), betrachten, sondern die Terme, durch welche sie bestimmt werden. Einer jeden der zwei Bahnen  $n_k$  und  $m_l$  entsprechen ihre eigenen Terme. Im Falle der geschlossenen Ellipsen hatten alle Bahnen  $n_k$  einen gemeinsamen Term und das gleiche bezog sich auf alle Bahnen  $m_l$ , siehe (46 c) und (47). Jetzt hängt der Term von den beiden Quantenzahlen ab, von der Hauptzahl ( $n$  oder  $m$ ) und der azimutalen ( $k$  oder  $l$ ); wir wollen sie mit  $(n, k)$  und  $(m, l)$  bezeichnen und sie auf die Schwingungsfrequenz  $\nu$  beziehen, so daß

$$\nu = (n, k) - (m, l) \dots \dots \dots (54 b)$$

wird.

Für geschlossene Ellipsen, siehe (46 c), ist

$$(n, k) = c R Z^2 \frac{1}{n^2} \dots \dots \dots (54 c)$$

d. h. hängt von  $k$  nicht ab. Jetzt wird der Term durch die Formel (54) bestimmt, in der die Art der Funktion  $F(k, i_2)$  durch einen Vergleich von (53 b) mit (53) bestimmt wird, und es ist  $i_2 = n - k$ . Zerlegt man diese Funktion nach den Potenzen der Größe  $\alpha^2 Z^2$ , so ist man berechtigt,

nur das erste Glied beizubehalten, wenn von kleinen  $Z$  die Rede ist. Als Resultat der Zerlegung erhält man statt (54)

$$(n, k) = c R Z^2 \left\{ \frac{1}{n^2} + \frac{\alpha^2}{n^4} Z^2 \left( \frac{n}{k} - \frac{3}{4} \right) + \dots \right\} \dots \dots (55)$$

Es ist jedoch bequemer, im letzten Glied  $n = k + i_2$  einzuführen; man hat dann

$$(n, k) = c R Z^2 \left\{ \frac{1}{n^2} + \frac{\alpha^2}{n^4} Z^2 \left( \frac{1}{4} + \frac{i_2}{k} \right) + \dots \right\} \dots \dots (55a)$$

Das erste Glied ist gleich dem Term (54c) der unbeweglichen Ellipsen; das zweite Glied bestimmt die Änderung  $\mathcal{A}$  des Terms, hervorgerufen durch die Abhängigkeit der Masse von der Geschwindigkeit; es besteht aus zwei Teilen, die wir mit  $\mathcal{A}_1$  und  $\mathcal{A}_2$  bezeichnen wollen. Der erste Teil

$$\mathcal{A}_1 = c R \frac{\alpha^2 Z^4}{4 n^4} \dots \dots \dots (55b)$$

ist für alle Bahnen  $n_k$  einer gegebenen  $n$ -Gruppe gleich. Für Kreisbahnen  $n_k$  ( $k = n, i_2 = n - k = 0$ ) ist er der einzige. Man kann ihn als allgemeine Korrektur bezüglich der Relativität bezeichnen. Er bewirkt eine gewisse Verschiebung der Spektrallinie, ergibt aber keine Zersplitterung derselben. Es sei bemerkt, daß die Korrektur (55b) sich auch auf die Kreisbahnen der ursprünglichen Theorie von Bohr bezieht. Letzterer hat sie auch bereits 1915 eingeführt. Die relative Größe der Korrektur  $\mathcal{A}_1$ , d. h. das Verhältnis von (55b) zu (54c), beträgt  $\alpha^2 Z^2 : 4 n^2$ , wo  $\alpha^2$  in (49c) gegeben ist. Für die ersten konstanten Terme der Balmer'schen Wasserstoffserie ( $Z = 1, n = 2$ ) ist diese relative Veränderung der Terme gleich

$$\frac{\mathcal{A}_1}{(n, k)} = \frac{\alpha^2}{16} = 3 \cdot 10^{-6} \dots \dots \dots (55c)$$

Der zweite Teil der Korrektur ist

$$\mathcal{A}_2 = c R \frac{\alpha^2 Z^4}{n^4} \cdot \frac{i_2}{k} \dots \dots \dots (55d)$$

wo  $k + i_2 = n$  ist. Die relative Größe dieser Korrektur beträgt, siehe (54c),

$$\frac{\mathcal{A}_2}{(n, k)} = \frac{i_2}{k} \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} \dots \dots \dots (55e)$$

Wir sehen, daß sie nicht nur von der Ordnungszahl  $n$  der gegebenen Bahngruppe abhängt und daß sie für verschiedene Bahnen der gleichen Gruppe verschieden ist, denn ihr Ausdruck enthält nicht nur die für die Bahngruppe charakteristische Hauptquantenzahl  $n$ , sondern auch die azimutale Quantenzahl  $k$ . Für die gegebene

$n$ -Gruppe ist sie um so größer, je kleiner  $k$  oder je größer  $i_2 = n - k$ , mit anderen Worten, je größer die Exzentrizität der Bahn ist, siehe (52), oder einfacher, (43a). Die größte Korrektion erhält man für die Ellipse  $n_1$  ( $k = 1$ ); sie beträgt Null für eine Kreisbahn. Die Korrektion (55b) erscheint allgemein als Resultat der Abhängigkeit der Masse des Elektrons von seiner Geschwindigkeit. Dagegen rührt die Korrektion (55d) daher, daß die Geschwindigkeit des Elektrons sich während seiner Bewegung auf einer gegebenen elliptischen Bahn ändert. Die zweite Korrektion zeigt, daß die Energieniveaus auf verschiedenen Bahnen derselben Gruppe aufhören einander gleich zu sein und daß daher auch die Schwingungsfrequenzen (damit auch die Wellenzahlen) verschieden sind, wenn das Elektron von der gleichen gegebenen Bahn  $m_l$  auf verschiedene Bahnen  $n_k$  ( $k = 1, 2, 3, \dots, n$ ), oder von verschiedenen Bahnen  $m_l$  ( $l = 1, 2, 3, m$ ) auf die gleiche gegebene Bahn  $n_k$  übergeht. Betrachten wir den ersten Fall, wo  $m$  und  $l$  gegeben sind. Ohne vorläufig das Auswahlprinzip zu berücksichtigen, müssen wir sagen, daß eine Zersplitterung der Spektrallinie in  $k$  einzelne Linien erfolgen muß. Das sind eben die Linien, die wir als Trabanten bezeichnen. Auf diese Weise hat die rätselhafte Erscheinung der Trabanten der Spektrallinien ihre theoretische Erklärung für den Fall H, He<sup>+</sup> usw. gefunden. In mathematischer Hinsicht läßt sich das so zusammenfassen, daß die Korrektion (55d) nicht nur die Hauptquantenzahl  $n$ , sondern auch deren Bestandteile  $k$  und  $i_2$  enthält. Für die ersten Terme der Balmerischen Wasserstoffserie ( $Z = 1, n = 2$ ) kann sich die Korrektion nur auf die Ellipse  $2_1$  ( $k = 1, i_2 = n - k = 1$ ) beziehen. Hier ergibt (55d)

$$\frac{\Delta_2}{(n, k)} = \frac{\alpha^2}{4} = 1,3 \cdot 10^{-5} \dots \dots \dots (55f)$$

Betrachten wir jetzt die Verteilung der Linien, die man bei einem Übergang des Elektrons von einer willkürlichen, gegebenen Bahn  $m_l$  auf Bahnen der Gruppe  $n = 1, 2, 3, 4, 5$  usw. erhält. Der Bequemlichkeit halber schreiben wir jetzt (55d) in der Gestalt

$$\Delta_2 = cR \frac{\alpha^2 Z^4}{n^4} \cdot \frac{n - k}{k} \dots \dots \dots (56)$$

Bei  $n = 1$  haben wir einen Kreis, und die Korrektion (55d) fällt fort. Bei  $n = 2$  haben wir einen Kreis und eine Ellipse. Nach (54b) beträgt die Differenz zwischen den Werten der ersten Terme (2,1) — (2,2). Formel (56) liefert als Differenz zwischen den Schwingungsfrequenzen der beiden Strahlen die Größe

$$\Delta \nu = \frac{cR\alpha^2}{2^4} Z^4 \dots \dots \dots (56a)$$

Man erhält ein Dublett, wobei die Linie, welche dem Übergang des Elektrons auf die Ellipse  $2_1$  entspricht, nach dem violetten Ende des Spektrums hin verschoben ist.

Bei  $n = 3$  haben wir einen Kreis  $3_3$  und zwei Ellipsen  $3_2$  und  $3_1$ . Es ergibt sich ein Triplett, wobei sich die Entfernungen (in Frequenzen  $\nu$ ) zwischen den aufeinanderfolgenden Linien verhalten wie 1 : 3. Bei  $n = 4$  erhält man ein Quadruplett; die Entfernungen zwischen den aufeinanderfolgenden Linien verhalten sich wie 1 : 2 : 6. Bei  $n = 5$  haben wir fünf Linien; die Entfernungen verhalten sich wie 3 : 5 : 10 : 30.

Alle diese Darlegungen beziehen sich auf die Zerlegung des ersten Terms ( $n, k$ ) in der Formel (54b).

Doch ist auch der zweite Term ( $m, l$ ) einer gleichen Zerlegung unterworfen, wenn das Elektron von den verschiedenen Bahnen  $l = 1, 2, 3, \dots, m$  der  $m$ -Gruppe auf eine der Bahnen  $n_k$  der  $n$ -Gruppe übergeht. Eine jede der auf Grund der Formel (56) erhaltenen  $n$  Linien müßte ihrerseits in  $m$  Linien zerfallen, d. h. jede Spektrallinie müßte einer Zerlegung in  $mn$  Linien anheimfallen. Jedoch vermindert das Auswahlprinzip die Zahl dieser Linien ganz bedeutend, wie das bereits in § 7 ausführlich dargelegt wurde. Wir sehen z. B., daß bei  $n = 2$  die Zahl der möglichen Übergänge von einer beliebigen Gruppe  $m > 2$  nicht  $2m$ , sondern lediglich drei beträgt. In einem elektrischen Felde wird das Auswahlprinzip durchbrochen; es wird ein Übergang  $k = l$  möglich und die Zahl der Linien vergrößert sich.

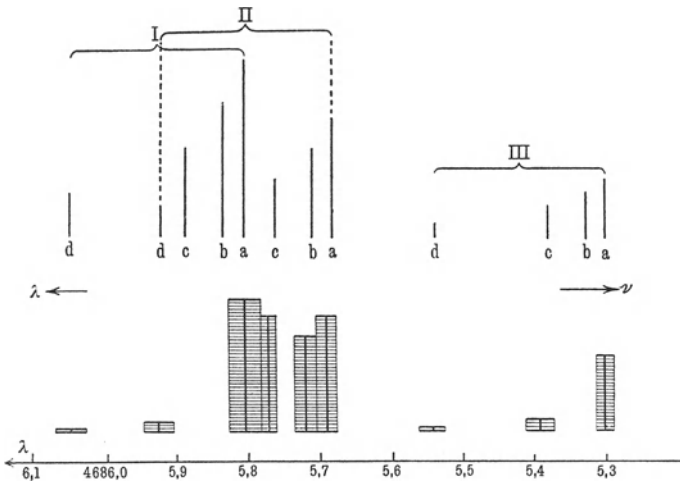
Die Formeln (55d) und (56) oder (56a) führen noch zu einem sehr wichtigen Resultat. Sie zeigen, daß „die Korrektur bezüglich der Relativität“, von der die Größe der Zerlegung der Spektrallinien, hervorgerufen durch die Abhängigkeit der Masse des Elektrons von seiner Geschwindigkeit, abhängt, der Größe  $Z^4$  proportional ist. Sie ist für Helium 16mal, für Lithium schon 81mal größer als für Wasserstoff. Für Uran ist sie  $71,6 \cdot 10^6$ mal so groß wie für Wasserstoff. Hier wird die Zerlegung nach der Veränderung der Frequenz  $\nu$  gemessen, oder nach der Veränderung der Wellenzahl, die wir mit dem Buchstaben  $n$  (Anzahl der Wellen auf 1 cm) bezeichnet haben. Für Wasserstoff beträgt die Größe der Zerlegung in der Balmerreihe (für eine Wellenzahl  $n = \nu : c$ ), siehe (59a), (55c) und (5a),

$$\Delta n(\text{H}) = \frac{R\alpha^2}{16} = 0,365 \text{ cm}^{-1} \dots \dots \dots (56b)$$

Eine unmittelbare Messung dieser Größe kann keine genauen Resultate ergeben, da die Wasserstofflinien sehr verschwommen erscheinen. F. Paschen hat die Größe  $\Delta n$  für  $\text{He}^+$  sehr genau gemessen und berechnet daraus  $\Delta n(\text{H})$ . Er fand es gleich  $(0,3645 \pm 0,0045) \text{ cm}^{-1}$ , d. h. in vollkommener Übereinstimmung mit der theoretischen Zahl (56b).

F. Paschen hat 1916 eine sehr wichtige Arbeit veröffentlicht, worin er die Resultate einer experimentellen Nachprüfung der Sommerfeldschen Theorie niederlegte. Der Hauptteil der Paschenschen Schrift bezieht sich auf das Spektrum des ionisierten Heliums ( $\text{He}^+$ ). Wir begnügen uns mit der Betrachtung nur einer Linie  $\lambda = 4686,0 \text{ \AA}$ , die einem Übergang des Elektrons von der Gruppe  $m = 4$  auf die Gruppe  $n = 3$  entspricht. Da die Gruppe  $n = 3$  drei Bahnen enthält, so müssen wir ein Triplett erhalten, das in Fig. 10 mit den Ziffern I, II und III bezeichnet ist. Jede Linie des Triplets zerfällt in ein Quadruplett  $a, b, c, d$ , wobei die Linie  $\text{II}d$  in das Gebiet der Linien I gerät. Auf

Fig. 10.

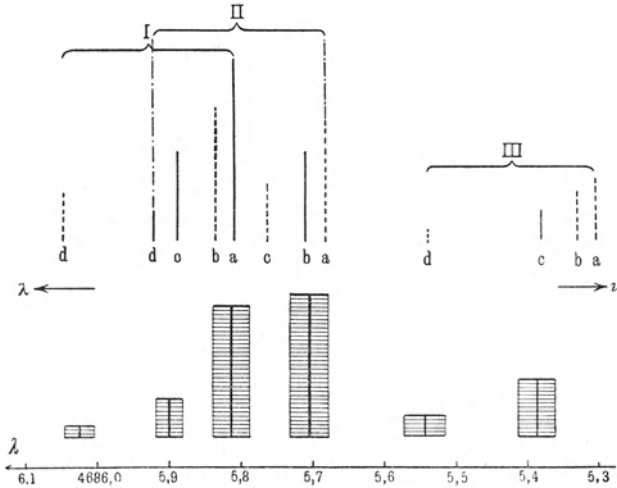


diese Weise müssen wir einen Zerfall der Linie in 12 einzelne Linien erwarten, wenn das Auswahlprinzip sich nicht mehr anwenden läßt. Dies trifft, wie wir sahen, zu, wenn ein elektrisches Feld von hoher Spannung, z. B. in einer Funkenentladung, vorhanden ist. Im unteren Teil der Fig. 10 sind die Resultate der Paschenschen Messungen dargestellt, die bei einer Funkenentladung stattfanden. Die Übereinstimmung mit der Theorie ist verblüffend. Als unteilbar erwiesen sich die Linien Ic und IId, Ia und Ib, IIa und IIb, IIIa und IIIb. Die Höhe der Streifen soll den Helligkeitsgrad der einzelnen Linien zeigen.

Wendet man das Auswahlprinzip an, so bleiben statt der 12 Linien nur fünf übrig. In Fig. 11 sind diese Linien ausgezogen, die übrigen sieben punktiert. Im unteren Teil sind die Resultate von Paschens Beobachtungen dargestellt, die letzterer in einer Entladungsröhre mit schwachem Gleichstrom ausgeführt hat. Auch hier eine voll-

kommene Übereinstimmung! Die Linien Ic und IIId decken sich auch hier; die Linie Id ist, wenn auch sehr schwach, sichtbar, was auf das Vorhandensein eines elektrischen Feldes in der Röhre hinweist. Es sei

Fig. 11.



bemerkt, daß die Differenz zwischen den Wellenlängen der äußersten Strahlen Id und IIIa nur  $0,8 \text{ \AA}$  beträgt, während z. B. der Abstand der Linien  $D_1$  und  $D_2$  des Natriumspektrums voneinander gleich  $6 \text{ \AA}$  ist; daraus ersieht man die gewaltigen Schwierigkeiten, mit denen solche Messungen verknüpft sind.

### Literatur.

#### Zu § 2.

- Paschen: Ann. d. Phys. (4) **27**, 537, 1908.  
 F. S. Brackett: Astrophys. J. **56**, 154, 1922.  
 Lord Kelvin: Phil. Mag. (6) **3**, 257, 1902.  
 J. J. Thomson: Phil. Mag. (6) **20**, 238, 544, 1910; **23**, 456, 1912; **24**, 218, 253, 1912; **26**, 792, 1913; Proc. Cambr. Phil. Soc. **16**, 643, 1912.  
 E. Rutherford: Phil. Mag. (6) **21**, 669, 1911.  
 A. van den Broeck: Phys. Zeitschr. 1913, S. 32; **24**, 453, 893, 1912.  
 H. Geiger und E. Marsden: Proc. Roy. Soc. **82**, 495, 1909; Phil. Mag. (6) **25**, 604, 1913.

#### Zu § 3.

- N. Bohr: Phil. Mag. (6) **26**, 1, 476, 857, 1913; **27**, 506, 1914; **29**, 332, 1915; **30**, 394, 581, 1915; Zeitschr. f. Phys. **2**, 423, 1920; **9**, 1, 1922; **13**, 117, 1923; Ann. d. Phys. (4) **71**, 228, 1923, Naturwiss. 1923, Nr. 27, S. 533—624, enthält zwölf Abhandlungen über die Bohrsche Theorie, darunter

auch seine Nobelpreisrede (S. 606—624). Über die Quantentheorie der Linienspektren, übersetzt von P. Hertz. Braunschweig 1923. Abhandlungen über Atombau aus den Jahren 1913 bis 1916, übersetzt von H. Stintzing, Braunschweig 1921. Niels Bohr, „Drei Abhandlungen über die Spektren und die Atomstruktur“, 1923.

Zu § 6.

- A. Sommerfeld: Ber. d. Münch. Akad. 1915, S. 425; Ann. d. Phys. (4) **51**, 1, 125, 1916. Atombau und Spektrallinien 4. Aufl., S. 122—149, 1924.  
A. Rubinowicz, Phys. Zeitschr. 1918, S. 441, 465.

Zu § 7.

- F. Paschen, Ann. d. Phys. (4) **50**, 901, 1916.



## Viertes Kapitel.

### Der Atombau bei $Z > 1$ .

**§ 1. Das periodische System der Elemente. Schalen und Untergruppen.** In § 1 des vorigen Kapitels haben wir die heutige Gestalt des periodischen Systems der Elemente näher kennengelernt und in § 5 wurden verschiedene vorläufige Bemerkungen über den Bau von Atomen, die mehr als ein Elektron enthalten, gebracht. Wir wollen jetzt eine Übersicht von allem, was uns diese beiden Paragraphen gaben, zusammenstellen. Diese Übersicht werden wir in der Folge brauchen und sie nach und nach durch Einzelheiten vervollständigen.

Die 92 Elemente, vom Wasserstoff bis zum Uran, verteilen sich auf sieben Perioden, wobei die Anzahl der Elemente in ihnen folgende ist:

Perioden . .	I	II	III	IV	V	VI	VII
Anzahl der Elemente .	2	8	8	18	18	32	6
Ordnungs-Nummern .	1, 2	3—10	11—18	19—36	37—54	55—86	87—92
	H, He	Li bis Ne	Na bis A	K bis Kr	Rb bis X	Cs bis Em	(?) bis U

} (1)

In der sechsten Periode befinden sich

14 seltene Erden: von Ce 58 bis Lu 71 . . . . . (2)

Eine jede Periode endet mit einem Edelgas: He, Ne, A, Kr, X und Em; diese Elemente zeichnen sich durch chemische Indifferenz aus. Als vorletztes Element einer Periode erscheint ein elektrisch-negatives Haloid: F, Cl, Br, J und das unbekannte Element 85. Jede Periode, mit Ausnahme der ersten, beginnt mit einer elektrisch-positiven Alkalie: Li, Na, K, Rb, Cs und das unbekannte Element 87. Die Haloide nehmen leicht ein Elektron auf (bei Elektrolyse gehen sie zur Anode); Alkalien wiederum geben leicht eines von ihren Elektronen ab (sie gehen zur Kathode). In beiden Fällen kann man sagen, daß die den Edelgasen benachbarten Elemente quasi bestrebt sind, diesen

gleich zu werden, indem sie die Zahl ihrer Elektronen der des betreffenden Gases gleichmachen.

Die Zahl der Elektronen, die den Kern des Atoms umgeben, ist gleich der Ordnungszahl  $Z$  des Elements. Es fragt sich nun: was können wir über die Verteilung der Bahnen dieser Elektronen, deren Zahl 92 erreicht, um den Atomkern sagen? Es wurde bereits in § 5 gezeigt, daß man diese Elektronen in einzelne Gruppen zusammenfassen muß. Wir nannten sie Schalen und bezeichneten sie mit den Buchstaben  $K, L, M, N, O, P$  und  $Q$ . Ferner wissen wir, daß diese Schalen allmählich durch Hinzufügung je eines Elektrons entstehen, wenn man die Perioden von H bis U, d. h. in Richtung der wachsenden Ordnungszahlen  $Z$  durchschreitet. Hat eine Schale eine bestimmte Zahl von Elektronen, nämlich acht, erreicht, so beginnt der Aufbau der nächsten Schale usw. Später beginnt zuweilen ein Anbau an einer der früheren Schalen, während die nächsten unverändert bleiben, wenn auch die letzte, deren Aufbau begonnen hat, nur einige Elektronen, jedenfalls weniger als acht, enthält. Ein solcher Anbau wiederholt sich bei der  $N$ -Schale sogar zweimal. In der folgenden Tabelle ist die Zahl der Elektronen in jeder Schale gegeben, und zwar erstens im Augenblick, wo der Aufbau der nächsten Schale beginnt, und zweitens nach erfolgtem Anbau.

Schalen	Erster Aufbau	Erster Anbau	Zweiter Anbau
$K$ . . . . .	2	—	—
$L$ . . . . .	8	—	—
$M$ . . . . .	8	18	—
$N$ . . . . .	8	18	32
$O$ . . . . .	8	18	—
$P$ . . . . .	8	unbeendet	—
$Q$ . . . . .	unbeendet	—	—

} . . . (3)

Wir gehen zu den Quantenbedingungen über, denen die Bahnen aller dieser Elektronen genügen müssen. Wir führen, wie auch früher, zwei Quantenzahlen ein: die Hauptquantenzahl  $n$  und die zusätzliche oder azimutale  $k$  ( $= 1, 2, 3, \dots, n$ ), so daß jede Bahn durch ein Symbol  $n_k$  charakterisiert werden kann. Alle Bahnen der gleichen Schale haben dieselbe Hauptquantenzahl  $n$ . In jeder Schale zerfallen die Bahnen der Elektronen in Untergruppen, charakterisiert durch die Quantenzahl  $k$ , so daß die Bahnen aller Elektronen der gleichen Untergruppe das gemeinsame Symbol  $n_k$  besitzen; sie genügen den gleichen Quantenbedingungen und wir wollen sie kurz als  $n_k$ -Bahnen bezeichnen. Die Anzahl der Untergruppen in der  $n$ -ten Schale ist offenbar gleich  $n$ ; die Zahl der Bahnen einer Untergruppe, d. h. von gleichem  $n_k$ ,

kann acht erreichen. In nachfolgender Tabelle finden wir eine Übersicht der Schalen und Untergruppen.

Schalen	Hauptquantenzahl und die Anzahl der Untergruppen	Die Bezeichnungen der Untergruppen
<i>K</i> . . . . .	1	$1_1$
<i>L</i> . . . . .	2	$2_1, 2_2$
<i>M</i> . . . . .	3	$3_1, 3_2, 3_3$
<i>N</i> . . . . .	4	$4_1, 4_2, 4_3, 4_4$
<i>O</i> . . . . .	5	$5_1, 5_2, \dots, 5_5$
<i>P</i> . . . . .	6	$6_1, 6_2, \dots, 6_6$
<i>Q</i> . . . . .	7	$7_1, 7_2, \dots, 7_7$

} . . . (3a)

Die Schalen entsprechen genau den Perioden des Mendelejeffschen Systems. Eine Periode beginnt, wenn das erste Elektron der neuen Schale (Alkalie) auftritt; sie endet, wenn die Zahl der Elektronen acht erreicht hat (Edelgas). Eine Periode enthält mehr als acht Elemente, wenn in den inneren Schalen ein Anbau stattfindet, während die äußere nicht beendet ist. Durch diesen Anbau erklärt sich das Auftreten von Elementenreihen mit sukzessiv anwachsenden Ordnungszahlen. Sie sind chemisch einander sehr ähnlich und stehen daher in der Mendelejeffschen Tabelle in einer und derselben Gruppe (in einer vertikalen Rubrik). Diese Elemente haben gleiche äußere Schalen, von deren Zusammensetzung die chemischen Eigenschaften des Elements abhängen. Hierher gehören Fe, Co, Ni—Ru, Rh, Pd—Os, Ir, Pt und besonders die Gruppe der 14 seltenen Erden von Ce bis Lu.

Die Tabelle S. 115 zeigt nach Bohr für eine Reihe von Elementen die Zahl der Elektronen, die sich in verschiedenen Untergruppen bewegen, d. h. die gleiche  $n$  und  $k$  und folglich auch gleiche  $n_k$  besitzen. In der zweiten Zeile stehen die Symbole dieser Untergruppen; eingeklammert sind die Symbole solcher Untergruppen, deren Aufbau vor dem Uran noch nicht begonnen hatte. Die römischen Zahlen in der ersten Rubrik geben die Nummern der Perioden im Mendelejeffschen System. Die unsicheren Zahlen stehen in Klammern. In der letzten Zeile ist das Edelgas hinzugefügt, mit dem die siebente Periode enden müßte.

Wir können nicht bei den mannigfaltigen Überlegungen verweilen, die Bohr zu den in der Tabelle stehenden Zahlen geführt haben. Diese Überlegungen beruhen auf Daten, die sich bei Erforschung erstens der Spektren von Elementen ergaben, dabei nicht nur der sichtbaren und ultravioletten, sondern auch der von Röntgenstrahlen; zweitens bei Erforschung jener Ionisationspotentiale, die wir im neunten Kapitel kennenlernen werden. Ferner liefern radioaktive Erscheinungen sowie das

Schalen:		<i>K</i>	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>P</i>	<i>Q</i>
Untergruppen:		1 <sub>1</sub>	2 <sub>1</sub> 2 <sub>2</sub>	3 <sub>1</sub> 3 <sub>2</sub> 3 <sub>3</sub>	4 <sub>1</sub> 4 <sub>2</sub> 4 <sub>3</sub> 4 <sub>4</sub>	5 <sub>1</sub> 5 <sub>2</sub> 5 <sub>3</sub> 5 <sub>4</sub> 5 <sub>5</sub>	6 <sub>1</sub> 6 <sub>2</sub> 6 <sub>3</sub> 6 <sub>4</sub> 6 <sub>5</sub> 6 <sub>6</sub>	7 <sub>1</sub> (7 <sub>2</sub> )
I	1 H	1						
	2 He	2						
II	3 Li	2	1					
	4 Be	2	2					
	— 10 Ne	2	4 4					
III	11 Na	2	4 4	1				
	12 Mg	2	4 4	2				
	13 Al	2	4 4	2 1				
	— 18 A	2	4 4	4 4				
IV	19 K	2	4 4	4 4	1			
	20 Ca	2	4 4	4 4	2			
	21 Sc	2	4 4	4 4 1	(2)			
	— 29 Cu	2	4 4	6 6 6	1			
	30 Zn	2	4 4	6 6 6	2			
— 36 Kr	2	4 4	6 6 6	4 4				
V	37 Rb	2	4 4	6 6 6	4 4	1		
	38 Sr	2	4 4	6 6 6	4 4	2		
	39 Y	2	4 4	6 6 6	4 4 1	(2)		
	40 Zr	2	4 4	6 6 6	4 4 2	(2)		
	— 47 Ag	2	4 4	6 6 6	6 6 6	1		
	48 Cd	2	4 4	6 6 6	6 6 6	2		
	49 In	2	4 4	6 6 6	6 6 6	2 1		
	— 54 X	2	4 4	6 6 6	6 6 6	4 4		
VI	55 Cs	2	4 4	6 6 6	6 6 6	4 4	1	
	56 Ba	2	4 4	6 6 6	6 6 6	4 4	2	
	57 La	2	4 4	6 6 6	6 6 6	4 4 1	(2)	
	58 Ce	2	4 4	6 6 6	6 6 6 1	4 4 1	(2)	
	— 71 Lu	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	4 4 1	(2)	
	72 Hf	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	4 4 2	(2)	
	— 79 Au	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	6 6 6	1	
	80 Hg	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	6 6 6	2	
	81 Tl	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	6 6 6	2 1	
	— 86 Em	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	6 6 6	4 4	
VII	87 —	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	6 6 6	4 4	1
	88 Ra	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	6 6 6	4 4	2
	89 Ac	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	6 6 6	4 4 1	(2)
	90 Th	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	6 6 6	4 4 2	(2)
	— 118?	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	8 8 8 8	6 6 6	4 4

Korrespondenzprinzip (siehe weiter unten) in einigen Fällen wertvolle Fingerzeige. Die Tabelle muß aufmerksam studiert werden; alles Wesentliche kann in ihr gefunden werden, obwohl sie von 92 Elementen nur 36 enthält. Jede Periode beginnt mit dem Erscheinen eines Elektrons in der neuen Schale; sie erreicht ihren Abschluß, wenn sich in dieser Schale acht Elektronen angesammelt haben, je vier in zwei Untergruppen von dem Typ  $n_1$  und  $n_2$ . Die drei ersten Perioden bedürfen keinerlei Erklärungen; in den ausgelassenen Elementen wird der Aufbau der zweiten ( $L$ ) und der dritten ( $M$ ) Schale fortgesetzt. In der vierten Periode beginnt zuerst der Aufbau der  $N$ -Schale (Untergruppe 4). Darauf jedoch, von 21 Sc ab, erfolgt ein Anbau an der Schale ( $M$ ), in der sich die Zahl der Elektronen von  $4 + 4 = 8$  auf  $6 + 6 + 6 = 18$  erhöht; dieser Anbau endet bei 28 Ni, wonach die  $M$ -Schale sich nicht mehr ändert. Hier haben wir eine Triade von chemisch ähnlichen Elementen 26 Fe, 27 Co, 28 Ni. In der fünften Periode beginnt der erste Anbau der  $N$ -Schale bei 39 Y; er endet bei 46 Pd; in ihm befindet sich die Triade 44 Ru, 45 Rb, 46 Pd.

In der sechsten Periode begegnen wir einem großen zweiten Anbau der  $N$ -Schale, der bei 58 Ce beginnt und bei 71 Lu endet. Hier sehen wir einen Anbau an einer tiefliegenden Schale, womit sich auch die fast völlige Identität der chemischen Eigenschaften dieser Elemente erklärt.

Die Zahl der hierher gehörenden seltenen Erden kann unabhängig von den Zahlen 58 und 71 bestimmt werden. In der Tat, vor dem Anbau (57 La) enthält die  $N$ -Schale  $6 + 6 + 6 = 18$  Elektronen in den Untergruppen  $4_1, 4_2, 4_3$ . Nach dem Anbau haben wir  $8 + 8 + 8 + 8 = 32$  Elektronen in vier Untergruppen dieser Schale. Dies zeigt, daß die Zahl der chemisch einander ähnlichen Elemente (seltener Erden)  $32 - 18 = 14$  betragen muß. Es folgt daraus, daß das letzte von ihnen die Ordnungszahl 71 (Lu) haben muß, und daß das Element 72 nicht zu den seltenen Erden gehören kann, sondern der vierten Gruppe (vierte Rubrik, Ti, Zr) des periodischen Systems angehören muß. So hat es Bohr auch vorausgesagt. Die Entdeckung des Hafniums (72 Hf), das dem Zirkonium chemisch sehr nahe steht, hat die Voraussagung der Theorie glänzend bestätigt und man muß darin einen neuen großen Erfolg der Quantenlehre erblicken. In der siebenten Periode befinden sich nur sechs Elemente bis zum Uran einschließlich. Hier beginnt scheinbar bei 89 Ac ein Anbau an der  $P$ -Schale. Bringen wir ihn in Gedanken zum Abschluß, so erreichen wir das unbekannte Edelgas von der Ordnungszahl 118. Es versteht sich von selbst, daß viele von den in unserer Tabelle angeführten Zahlen bestritten werden können und daß man mit der Zeit gezwungen sein wird verschiedene Abänderungen vorzunehmen.

Eine Änderung hat tatsächlich stattgefunden. Wir werden sie in am Schlusse dieses Werkes bringen (Arbeit von E. C. Stoner).

Zur Vervollständigung des Bildes wollen wir uns der Energieniveaus erinnern, von denen die Schwingungsfrequenz  $\nu$  oder die Wellenzahl  $\nu : c$  eines Strahls abhängt, der bei einem Übergang des Elektrons von einer Bahn auf eine andere ausgesandt wird. Darüber wurde schon in § 5 des dritten Kapitels berichtet. Wie wir sehen, besteht kein einfacher Zusammenhang zwischen der Zahl der Energieniveaus, die in einer gegebenen Schale vorhanden sind, und der Anzahl der Untergruppen der Bahnen in dieser Schale. Man ersieht dies aus folgender Tabelle:

Schalen:	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>P</i>	<i>Q</i>
Anzahl der Untergruppen	1	2	3	4	5	6	7
Anzahl der Energieniveaus	1	3	5	7	5	3	(?)

(4)

**§ 2. Die weitere Entwicklung der Lehre vom Atombau.** In diesem Paragraphen soll eine Reihe von Fragen besprochen werden, die in den letzten Jahren aufgeworfen wurden und die sich vorläufig noch im Stadium der, zum Teil sogar ganz anfänglichen, Entwicklung befinden.

I. Im letzten Paragraphen haben wir die Lehre von der Verteilung der  $Z$  Elektronen, die den Atomkern eines Elementes von der Ordnungszahl  $Z$  umgeben, nach den Bahnen der verschiedenen Untergruppen kennengelernt. Dabei genügen alle Bahnen einer gegebenen Untergruppe den gleichen, durch das Symbol  $n_k$  charakterisierten, Quantenbedingungen. Die Tabelle auf S. 115 ist das Ergebnis von Versuchen, diese Verteilung zu finden; wie gesagt, wird man sie im Laufe der Zeit vielen Abänderungen unterwerfen müssen. Unter anderem haben wir gesehen, daß bis zu acht Elektronen sich auf Bahnen von gleichem  $n_k$  bewegen können. Neben der Frage nach der Verteilung der Elektronen auf die Bahnen entsteht die Frage nach der Lage der einzelnen Bahnen, der Bahngruppen und Schalen im Raume um den Atomkern. Bereits im Jahre 1922 trat Bohr an die Lösung dieser Frage heran. Die Ergebnisse seiner Untersuchungen hat er in seinen Berichten in Cambridge und in Göttingen niedergelegt. Er hat sie aber bis jetzt (August 1925) nirgends im Druck erscheinen lassen, jedenfalls nicht in einer Sprache, die mir zugänglich wäre. In Dänemark erschien 1922 ein populäres Buch von Helge Holst und H. A. Kramers über die Bohrsche Theorie. Darin wird die neue Lehre dargelegt. Das sieht man daraus, daß einem Aufsatz von H. A. Kramers, der 1923 im Heft 27 der Zeitschrift „Die Naturwissenschaften“ (das Heft ist dem 10jährigen Jubiläum der Bohrschen Theorie gewidmet) erschien, ein diesem Buche entnommenes Blatt mit Zeichnungen

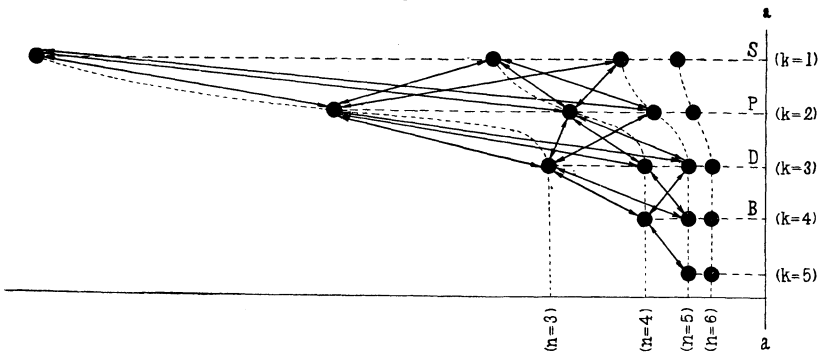
beigelegt ist. Die Zeichnungen stellen die Elektronenbahnen der Atome 1 H, 2 He, 3 Li, 6 C, 10 Ne, 11 Na, 18 A, 29 Cu, 36 Kr, 54 X und 88 Ra dar. Die Bahnen von ungeraden  $n$  (zweite, dritte Schale usw.) sind in schwarzen, die von einem geraden  $n$  (zweite, vierte Schale usw.) in roten Linien gezeichnet. Die Kompliziertheit dieser Zeichnungen ist sehr groß, obwohl von den meisten Bahnen nur die äußeren Teile dargestellt sind, denn in Wirklichkeit haben alle Bahnen mit einer großen Exzentrizität ihr Perihelium in der Nähe des Kerns. Dies besagt, daß die den Schalen  $M(n = 3)$ ,  $N(n = 4)$ ,  $O(n = 5)$ ,  $P(n = 6)$  angehörenden Bahnen, wie z. B.  $3_1$ ,  $4_1$ ,  $4_2$ ,  $5_1$ ,  $5_2$ ,  $5_3$ ,  $6_1$ ,  $6_2$ ,  $7_1(n - k > 1)$ , bis zur  $L$ -Schale, teilweise auch bis zur  $K$ -Schale eindringen. Um zur Wirklichkeit überzugehen, muß man sich diese Bahnen im Raume liegend vorstellen, wobei sie außerdem in ihren Ebenen mit verschiedenen Winkelgeschwindigkeiten rotieren, siehe Fig. 9 (S. 102). Sehr wesentlich ist der Umstand, daß nicht nur jede Schale  $n$ , sondern auch jede Untergruppe  $n_k$  etwas symmetrisches, ein abgerundetes Ganzes darstellt. Im Sommerfeldschen Werke A. u. S. (4. Aufl.) ist der ganze § 4 des siebenten Kapitels (S. 531 bis 546) der Frage nach den Bahnen, die bis zu tiefergelegenen Schalen vordringen oder nicht vordringen, gewidmet.

II. Es versteht sich von selbst, daß die Verteilung der Elektronen auf die verschiedenen Schalen  $n$  und die Bahnen der verschiedenen Untergruppen, wie es in der Tabelle auf S. 115 gezeigt wurde, sich auf ein Atom in normalem, d. h. nicht erregtem und nicht ionisiertem Zustand bezieht. Unter Einfluß von äußeren Einwirkungen (Stöße seitens Elektronen, die von außen anfliegen, Zufluß von Strahlungsenergie usw.) ändert sich diese normale Verteilung; einzelne Elektronen werden aus ihren gewohnten Bahnen geschleudert. Geschieht dies mit einem Elektron, das einer inneren, bereits vollendeten Schale angehört, so verursacht das die Entstehung von Röntgenstrahlen. Diese Frage soll später ausführlich behandelt werden. Wird aber ein, einer äußeren Schale angehörendes Elektron beeinflusst, so kann es auf eine der weiteren möglichen Bahnen  $n_k$  gehoben werden. Bei seinem Rückfall auf die normale Bahn, der plötzlich oder auch in Etappen erfolgen kann, entsteht eine Ausstrahlung, die wie stets durch das dritte Postulat von Bohr, siehe (18) des dritten Kapitels, bestimmt wird.

Die Frage nach den Bahnen dieser „äußeren“ Elektronen, erscheint heute als eine der wichtigsten. Versuche, sie zu lösen, gründen sich vor allem auf die Resultate, welche eine Erforschung der Spektren und der Ionisationspotentiale ergeben hat. Sie liefern genaue Daten bezüglich der den verschiedenen Bahnen entsprechenden Termen. Auf diese Fragen werden wir noch zurückkommen. Als Beispiel wollen wir Bohrs Ansicht über diese Bahnen im Natriumatom, bei dem die Schalen  $K(n = 1)$

und  $L(n = 2)$  (siehe Tabelle auf S. 115) mit zehn Elektronen angefüllt sind, anführen. Das elfte Elektron bewegt sich normal in der  $M$ -Schale auf einer der Bahnen der Untergruppe  $3_1$ . Es fragt sich nun: auf welche Bahnen kann es gehoben werden, und auf welchen Wegen wieder zu seiner normalen Bahn  $3_1$  zurückkehren, wenn man das Auswahlprinzip in vollem Umfang in Betracht zieht? Dies Prinzip läßt eine Veränderung der Quantenzahl  $k$  nur um  $+1$  und  $-1$  zu. Bohr beantwortet auch die Frage nach den Termen, d. h. nach der Energie des Natriumatoms in seinen verschiedenen Zuständen, bestimmt durch die Lage des äußeren Elektrons. In Fig. 12 ist das Bohrsche Schema dar-

Fig. 12.



gestellt. Die schwarzen Punkte symbolisieren die verschiedenen Zustände des Atoms; sie entsprechen bestimmten Bahnen  $n_k$ . Die Zahlen  $n$  und  $k$  sind rechts und unten angegeben. Alle Punkte, die gleiches  $k$  besitzen, liegen auf einer horizontalen Geraden. Punkte mit gleichem  $n$  sind miteinander durch punktierte Linien verbunden, die sich für  $n = 4, 5$  und  $6$  leicht verfolgen lassen. Für  $n = 3$  haben wir drei Punkte  $3_1$  (in der Abbildung ganz links),  $3_2$  (der nächste) und  $3_3$  oberhalb der Bezeichnung ( $n = 3$ ). Die Entfernung der Punkte von der Geraden  $aa$  bestimmt die Größe der Terme, d. h. die absolute (zahlenmäßige) Größe der Atomenergie. Symbolisch müssen wir uns den Kern irgendwo weit links vorstellen. Faktisch wird die Energie kleiner, wenn man von rechts nach links schreitet, so daß der Fall eines Elektrons (Strahlenausendung) von einem gegebenen Punkte nur auf einen solchen erfolgen kann, der links von ihm gelegen ist. Mögliche, d. h. dem Auswahlprinzip entsprechende Übergänge des Elektrons sind in ausgezogenen geraden Linien, die die entsprechenden Punkte verbinden, dargestellt. Diese Geraden sind an ihren beiden Enden mit Pfeilen versehen, die uns daran erinnern sollen, daß Übergänge (eigenmächtige und erzwungene) nach beiden Seiten erfolgen können. Die Buchstaben  $S, P, D, B$  zeigen die



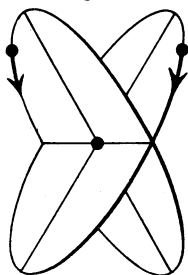
Serien der Spektrallinien, die bei diesen Übergängen entstehen. Auch auf diese Frage werden wir noch zurückkommen.

III. Im Zusammenhang mit der eben betrachteten Frage steht die nach einem besonderen Zustand des Atoms, auf dessen Möglichkeit Franck (1920) hingewiesen hat und dem er den Namen metastabil verlieh. Es ist dies ein solcher Zustand des Atoms, bei dem eines von den Elektronen sich nicht auf seiner normalen Bahn befindet, aber auch, da ihm alle Wege verschlossen sind, zu dieser nicht zurückkehren kann; einige infolge des Auswahlprinzips, andere wieder, weil der Übergang mit einer Vergrößerung der Atomenergie verknüpft wäre. Einen solchen Fall haben wir z. B. bei einem ionisierten Calciumatom ( $\text{Ca}^+$ ), das eines von den zwei äußeren Elektronen verlor ( $4_1$ , siehe Tabelle auf S. 115), wenn sich das andere Elektron auf der Bahn  $3_3$  befindet. Etwas Ähnliches ist auch bei Ba, Sr und He möglich. Man erhält demnach zwei verschiedene stabile Zustände des Atoms. Im 9. Kap. werden wir auf diese Frage zurückkommen.

IV. Nach dem Wasserstoffatom erscheint seiner Zusammensetzung nach als das einfachste das Heliumatom. Sehr groß ist die Zahl von verschiedenen Modellen, die für das Heliumatom von verschiedenen Forschern in Vorschlag gebracht wurden; es gibt darunter auch recht seltsame, die der Wahrheit wenig entsprechen dürften. Die Frage wird dadurch komplizierter, daß das Helium in zwei verschiedenen Arten vorkommt, die man jedoch nicht als Isotopen bezeichnen kann. Es besteht nämlich das Spektrum des Heliums aus zwei Systemen von Spektralserien, die untereinander keine Kombinationslinien ergeben. Sie treten gleichzeitig auf und sind sozusagen voneinander unabhängig.

Die beiden Arten des Heliums erhielten die Namen Orthohelium und Parhelium. Die Serienlinien des ersteren bestehen aus ganz

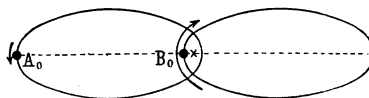
Fig. 13.



schmalen Dubletts, die des zweiten aus einzelnen Linien. Die Terme, d. h. die Energieniveaus sind bei beiden Arten verschieden. Man hat angenommen, daß diese beiden Arten sich durch die Lage der Bahnen der zwei Elektronen unterscheiden, und zwar sollen im Orthohelium die beiden Bahnen in einer Ebene liegen, im Parhelium dagegen einen Winkel von  $60^\circ$  bilden. Ein Modell dieser Art ist in Fig. 13 abgebildet; man mußte es jedoch ebenfalls aufgeben, nachdem van Vleck (1922) und H. A. Kramers (1923) gezeigt hatten, daß es zu Resultaten führt, die mit den Versuchsdaten nicht übereinstimmen. In der Voraussetzung, die beiden Bahnen lägen in einer Ebene, nahm man gewöhnlich an, daß die eine sich innerhalb der anderen befindet. A. Sommerfeld brachte 1924 (vorläufige Mitteilung 1923) ein neues Modell des Heliumatoms; dasselbe

ist in Fig. 14 abgebildet. Zwei gleiche Ellipsen, deren kleine Halbachse zweimal kleiner ist als die große, liegen in einer Ebene; die Bewegung der Elektronen erfolgt in entgegengesetzten Richtungen. Über die relativen Phasen dieser Bewegungen läßt sich nichts sagen; die gleichzeitige Lage der Elektronen in  $A_0$  und  $B_0$  (Fig. 14) ist als die wahrscheinlichste vorausgesetzt. Diese beiden Bahnen beziehen sich natürlich nicht nur auf den normalen Zustand des Heliumatoms, sondern überhaupt auf die Schale  $K$  für alle Elemente, deren Ordnungszahl  $Z > 2$

Fig. 14.



ist. Als gänzlich neu und ungewohnt erscheint Sommerfelds Resultat, daß für diese beiden Bahnen  $n = 1$ , jedoch  $k = \frac{1}{2}$  (bruchförmige Quantenzahl) und nicht  $k = 1$  ist, wie Bohr annimmt. Als Symbole der Bahnen der  $K$ -Schalen setzt Sommerfeld  $1_{1/2}$ , und nicht  $1_1$ . In der ersten Zeile seiner Tabelle, die der unsrigen auf S. 115 gleicht (bei uns ist es die zweite Zeile), schreibt er 1 statt  $1_1$ . Wir verweilen nicht bei den weiteren Versuchen, der Lösung des „Heliumproblems“ näherzukommen.

In § 5 des dritten Kapitels haben wir kurz den Versuch von Bohr, ein Modell des Wasserstoffmoleküls ( $H_2$ ) zu konstruieren, kennengelernt und führten auch die Gründe an, woher man dies Modell aufgeben mußte. Wir fügen hinzu, daß einfacher die Aufgabe erscheinen muß ein Modell des ionisierten Wasserstoffmoleküls ( $H_2^+$ ), das aus zwei Kernen (Protonen) und einem Elektron besteht, zu konstruieren. Mögliche Formen eines solchen Modells sind von W. Pauli jr. (1922) in einer umfangreichen, sehr komplizierten Schrift (64 Seiten) betrachtet worden. Diese Schrift zeigt uns, wie weit wir davon entfernt sind auch die einfachsten von den unzähligen Problemen lösen zu können, die uns die Welt der Atome und Moleküle, deren Erforschung die Aufgabe des 20. Jahrhunderts ist, stellt. Darin liegt der Grund, warum wir uns bei den mannigfaltigen anderen Atommodellen, die von verschiedenen Forschern in Vorschlag gebracht wurden, nicht weiter aufhalten. Hierher gehört das sogenannte kubische Modell, das von Born und Landé vorgeschlagen wurde und an dem besonders Landé gearbeitet hat. Dem Modell liegt ein Würfel zugrunde. Seine acht Ecken hängen mit jener Zahl 8 zusammen, die im periodischen System der Elemente und in der Tabelle auf S. 115 eine so große Rolle spielt. Hierher gehören ferner die statischen Modelle, die von G. N. Lewis, J. Langmuir, L. Parson und besonders von J. J. Thomson vorgeschlagen wurden. In diesen Modellen sind der Kern oder, in Molekülen, die Kerne und die Elektronen auf eine besondere Art unbeweglich gruppiert. Es muß bemerkt werden, daß diese statischen Modelle bei den Chemikern große Anerkennung fanden. Wir begnügen uns mit einem Hinweis auf die Literatur.

V. Die Frage nach dem Atombau muß natürlich für die Chemie von großem Interesse sein. Die Periodizität der chemischen Eigenschaften der Elemente, das Wesen der chemischen Verwandtschaft, das Entstehen von verschiedenartigen chemischen Verbindungen und der Grad ihrer Stabilität, das notwendige Auftreten von verschiedenen chemischen Reaktionen unter bestimmten Bedingungen — alles das sind Fragen, deren Beleuchtung und vielleicht auch Lösung von der neuen Lehre über den Atombau erwartet werden kann. Eine Besprechung einiger von den chemischen Fragen werden wir in Kap. 13 geben. Hier begnügen wir uns mit wenigen Andeutungen. Die wichtigsten Arbeiten auf diesem Gebiet stammen von W. Kossel und J. J. Thomson. Sehr interessant sind die Ergebnisse, zu denen W. Kossel gelangt. Unter anderem betrachtet er Stoffe, die man bei einer Verbindung von zwei Elementen, die im periodischen System zu beiden Seiten der trägen Gase (Ne, Ar, Kr, Xe, Em) liegen, erhält. Ein solches Gas besitzt eine fertige äußere Schale mit acht Elektronen. Vor dem trägen Gas steht ein Haloid, nach ihm folgt ein alkalisches Metall. Die Erscheinungen der Elektrolyse zeigen, daß das Haloid ein elektrisch-negatives Element ist, dem sich leicht ein Elektron beigesellt, während das alkalische Metall elektrisch-positiv ist und leicht ein Elektron abgibt. Aber das Haloid enthält in der äußeren Hülle sieben Elektronen und das alkalische Metall eines, mit dem der Aufbau einer neuen Schale beginnt. Verbindet sich das Haloid mit dem alkalischen Metall, so geht das eine Elektron von dem letzten zu dem ersten über. Infolgedessen erhalten beide Atome je acht Elektronen in der äußeren Schale und werden sozusagen dem trägen Gase ähnlich. Das gleiche bezieht sich auf eine ganze Reihe von Elementen, die zu beiden Seiten des trägen Gases liegen. Verbinden sich die Atome zweier solcher Elemente, so erfolgt in dem einen (dessen  $Z$  kleiner ist) eine Auffüllung der äußeren Schale, in der die Zahl der Elektronen damit auf acht gebracht wird, das andere jedoch verliert alle Elektronen der letzten Schale, wodurch ebenfalls eine äußere Schale mit acht Elektronen entsteht. Dieses bezieht sich auf elf Elemente, von C bis Cl, die zu beiden Seiten des Neons liegen. Auf gleiche Weise sind die Elemente von Si bis Mn gewissermaßen bestrebt, dem Argon die Elemente von Ge bis Ru dem Krypton gleichzuwerden. Wir fügen zwei Beispiele hinzu: in der Verbindung NaCl haben wir  $\text{Na}^+$  ( $Z = 11$ ) vom Neontyp ( $Z = 10$ ) und  $\text{Cl}^-$  ( $Z = 16$ ) vom Argontyp ( $Z = 18$ ); in der Verbindung CaO haben wir umgekehrt  $\text{Ca}^{++}$  ( $Z = 20$ ) vom Argontyp und  $\text{O}^-$  vom Neontyp. Somit, sagt Kossel, müssen eine große Anzahl von Elementen, und zwar der chemisch aktivsten, um sich chemisch verbinden zu können, erst eine solche Gestalt annehmen, die sie den chemisch trägststen Elementen, den Edelgasen, möglichst ähnlich macht. Natürlich bezieht sich diese

Ähnlichkeit nur auf die Verteilung der Elektronen, die den Kern umgeben. Der Kern selbst aber bleibt ohne merkbare Veränderung, und das ganze Atom geht aus einem elektrisch-neutralen, quasi trägen, Zustand in einen elektrisch aktiven, der mehr oder weniger stark positiv oder negativ elektrisiert ist, über. Die alte elektrische Theorie der chemischen Verbindungen, einstmals von Berzelius aufgestellt, ersteht sozusagen zum neuen Leben in der Theorie von Kossel, der seine Lehre auch auf kompliziertere chemische Verbindungen erstreckt.

**§ 3. Das Magneton. Das Quanteln im Raume.** Wie bekannt, hat Ampère eine Theorie geschaffen, welche die magnetischen Erscheinungen mit den elektrischen in Verbindung bringt. Er nahm an, daß ein Magnet aus kleinsten Teilchen, den Molekularmagneten, besteht, von denen jeder von einem elektrischen Strom (Ampèreströme) umgeben ist. Unbeantwortet blieb die Frage nach der elektromotorischen Kraft, die diese Ströme erzeugt und unterhält. Existiert eine solche Kraft nicht, so fragt es sich, woher die Ströme nicht verschwinden, wie es alle uns bekannten Ströme tun, sobald die elektromotorische Kraft verschwindet? Oder, um uns etwas zeitgemäßer auszudrücken, woher geht die elektrische Energie der Ampèreströme nicht in Wärmeenergie über? Die Bohrsche Lehre vom Atombau führt uns zur Ampèreschen Theorie zurück und gibt Antwort auf diese Fragen. Die Ampèreströme werden von den Elektronen gebildet, die um die Atomkerne kreisen. Aufrechterhalten wird die Bewegung der Elektronen durch die Anziehungskraft der Kerne, wie die der Planeten vom Schwergewicht der Sonne. Die Frage nach dem Übergang der elektrischen in Wärmeenergie macht aber nun einer anderen, noch viel schwierigeren Platz: woher geht die elektrische Energie eines Elektrons, das sich nicht geradlinig und, allgemein gesprochen, ungleichmäßig bewegt, nicht in Strahlungsenergie über, wie das die klassische Elektrodynamik verlangt? Diese Frage wird jedoch ebenso kühn wie unverständlich durch das kategorische zweite Postulat von Bohr gelöst: bewegt sich ein Elektron auf einer „möglichen“ Bahn, die gewissen Quantenbedingungen (erstes Postulat) genügt, so sendet es keine Strahlen aus.

In Bd. IV wurde P. Weiss' Lehre vom Magneton ausführlich dargelegt. Sie besteht darin, daß die magnetischen Momente der Atome von verschiedenen Elementen ganze Vielfache eines gewissen magnetischen Momentes  $\mu$  darstellen, das den Namen Magneton führt. Multipliziert man dieses  $\mu$  mit der Avogadrozahl  $N$  (Bd. I), so erhält man das magnetische Moment bezogen auf das Grammmolekül eines Stoffes. Bezeichnen wir es mit  $M$ , so ist  $M = N\mu$ . Den Zahlenwert dieser Größe in CGS-Einheiten, den Weiss fand, bezeichnen wir mit  $M(W)$ ; er erweist sich als gleich

$$M(W) = N\mu = 1123, 5 \text{ Gauß} \times \text{cm pro 1 g/Mol. . . . (5)}$$

Sehen wir jetzt zu, was uns die Bohrsche Theorie über das Entstehen des magnetischen Momentes des Atoms sagt. Es möge  $J$  die Stärke eines geschlossenen Stromes sein, der auf einer ebenen Kurve eine Fläche  $S$  umfließt; wir wissen, daß ein solcher Strom einem Magnet äquivalent ist, dessen Achse auf  $S$  senkrecht steht und dessen magnetisches Moment  $\mu'$  durch die Formel

$$\mu' = JS \dots \dots \dots (5a)$$

bestimmt wird.

Die geschlossene Bahn, auf der das Elektron kreist, stellt einen elektrischen Strom dar, dessen Stärke  $J$ , wie stets, durch die durch einen beliebigen Querschnitt in der Sekunde durchfließende Elektrizitätsmenge bestimmt wird. Offenbar ist

$$J = n' e \dots \dots \dots (5b)$$

wo  $e$  die Ladung des Elektrons in elektromagnetischen Einheiten bedeutet;  $n'$  ist die Umdrehungszahl des Elektrons pro Sekunde. Den Flächeninhalt  $S$  der elliptischen Bahn kann man durch das Moment der Bewegungsgröße  $p = p_\varphi$  ausdrücken, das, siehe (38b) des dritten Kapitels,

$$p = p_\varphi = m r^2 \varphi' \dots \dots \dots (5c)$$

beträgt.

Es ist aber  $\frac{1}{2} r^2 \varphi'$  die Flächenkonstante (zweites Keplersches Gesetz) gleich der Fläche, die der Radiusvektor in der Zeiteinheit umschreibt; diese Fläche ist gleich  $S n'$ , so daß

$$p = 2 m S n' \dots \dots \dots (5d)$$

wird.

Nun haben wir für  $p$  die Quantenbedingung, siehe (39) und (43) des dritten Kapitels,

$$p = k \frac{h}{2\pi} \dots \dots \dots (5e)$$

Setzen wir die beiden Ausdrücke für  $p$  einander gleich, so finden wir

$$S = \frac{k h}{4 \pi m n'} \dots \dots \dots (5f)$$

Setzen wir jetzt (5b) und (5f) in (5a) ein, so erhalten wir

$$\mu' = k \frac{h e}{4 \pi m} \dots \dots \dots (6)$$

Wie wir sehen, ist das magnetische Moment, das einem kreisenden Elektron entspricht, in der Tat gleich einem ganzen Vielfachen von einem gewissen elementaren magnetischen Moment  $\mu_1$ , das wiederum

$$\mu_1 = \frac{h e}{4 \pi m} \dots \dots \dots (6a)$$

beträgt, wobei die Vielfachheit durch die azimutale Quantenzahl  $l$  (nicht aber durch die Hauptquantenzahl  $n$ ) bestimmt wird. Setzt man für  $h$ ,  $e$  (in el.-magn. Einheiten) und  $m$  die Zahlenwerte ein, so erhält man nach Multiplikation mit der Avogadrozahl  $N$  für das magnetische Moment eines Grammmoleküls

$$M(B) = N\mu_1 = 5584 \text{ Gauß} \times \text{cm pro 1 g/Mol.} \dots (7)$$

Der Buchstabe  $B$  soll an den Namen Bohr erinnern. Ein Vergleich von (5) mit (7) zeigt, daß annähernd

$$1 \text{ Bohrsches Magneton} = 5 \text{ Magneton von Weiss} \dots (7a)$$

Eine interessante Erklärung für die Ursache dieser Verschiedenheit gab W. Pauli jr. (1920).

Die Bewegung des Elektrons auf seiner elliptischen Bahn wurde durch zwei Quantenbedingungen (38) des dritten Kapitels bestimmt (auf dieses Kapitel sollen sich die weiteren Hinweise auf Formeln beziehen); die Lage der Bahn im Raume blieb dabei unbestimmt, d. h. sie unterlag keinerlei Bedingungen. In § 5 desselben Kapitels ist bereits einiges über die räumliche Quantelung gesagt worden, d. h. über die Auswahl von möglichen Lagen der Bahnen im Raume. Es wurde damals gezeigt, daß die Frage nach einer solchen Auswahl nur dann Sinn haben kann, wenn eine bestimmte Richtung vorhanden ist, die eine besondere Rolle spielt. Dies kann die Richtung eines äußeren elektrischen oder magnetischen Feldes sein, oder auch die des inneren Feldes des Atoms selbst. Sommerfeld läßt eine räumliche Quantelung zu, auch wenn kein Feld vorhanden ist, d. h. im Falle eines normalen Atoms. Er überlegt folgendermaßen: Das Resultat des Quantelns, d. h. die Lage der möglichen Bahnebenen, kann offenbar nur von der Richtung des Feldes, darf aber nicht von dessen Größe (Spannung) abhängen. Dies Resultat bleibt unverändert, wie gering auch die Spannung des Feldes sein möge, muß also auch im Grenzfall, wenn die Spannung gleich Null wird, Gültigkeit haben. Man kann nicht behaupten, daß dieser Gedankengang vollkommen überzeugend wäre; zu seinen Gunsten läßt sich jedoch sagen, daß wohl jedes Atom einmal der Wirkung eines äußeren Feldes ausgesetzt war, das die Richtungen der möglichen Bahnebenen bestimmte. Diese Richtungen blieben bestehen, als das Feld verschwunden war. Noch einfacher wäre die Annahme, dieses Feld sei stets vorhanden. Wie dem auch sei, wir nehmen an, es existiere eine gewisse Richtung, die eine besondere Rolle spielt. Eine durch den Atomkern parallel zu dieser Richtung gezogene Gerade wollen wir als Achse bezeichnen, und die Ebene, die senkrecht zur Achse durch den Atomkern verläuft, als Äquatorialebene. Der Winkel, den die Bahnebene mit der Äquatorialebene bildet, sei  $\alpha$ ; die Aufgabe besteht in der Bestimmung der möglichen Werte dieses Winkels  $\alpha$ .

Die Lage des Elektrons wird durch drei Polarkoordinaten  $r$ ,  $\psi$  und  $\vartheta$  bestimmt; dementsprechend müssen wir drei Quantenzahlen erhalten, die wir mit  $k_1$ ,  $k_2$  und  $i_2$  bezeichnen wollen, wo  $i_2$ , die radiale Quantenzahl, der Gleichung (39 b) genügt:

$$2 \pi p \left( \frac{1}{\sqrt{1 - \epsilon^2}} - 1 \right) = i_2 h \dots \dots \dots (8)$$

Sie bestimmt die Exzentrizität  $\epsilon$  der elliptischen Bahn des Elektrons. Hier ist wie früher

$$2 \pi p = k h \dots \dots \dots (8a)$$

wo die ganze Zahl  $k$  die azimutale Quantenzahl bedeutet, wobei das Azimut wie stets in der Bahnebene selbst gelegen ist. Ohne auf die Einzelheiten der Ableitung einzugehen, begnügen wir uns mit der Wiedergabe der äußerst einfachen Endresultate. Wie es sich zeigt, sind

$$k = k_1 + k_2 \dots \dots \dots (8b)$$

und

$$k_1 = k \cos \alpha \dots \dots \dots (8c)$$

Daraus wird

$$\cos \alpha = \frac{k_1}{k} = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \dots \dots \dots (9)$$

Diese Formel löst unsere Aufgabe. Es muß nur hinzugefügt werden, daß  $k_1$  nicht gleich Null sein kann, d. h. die Ebene der Bahn kann nicht durch die axiale Richtung gehen. Diesen Fall müssen wir ausschließen aus einem Grunde, der demjenigen analog ist, der uns früher zwang, den Fall  $k = 0$  auszuschließen. Formel (9) zeigt uns folgendes. Die Dimensionen und die Form der elliptischen Bahn werden, wie auch früher, durch zwei Quantenzahlen bestimmt — die azimutale  $k$  und die radiale  $i_2$ , oder die Hauptquantenzahl  $n$  und die azimutale  $k$ , wo

$$n = k + i_2 \dots \dots \dots (9a)$$

ist, siehe (43). Um die möglichen Lagen der Bahnebene, d. h. die Winkel  $\alpha$  zu bestimmen, müssen wir die azimutale Quantenzahl durch zwei ganze Zahlen  $k_1$  und  $k_2$  dividieren, wobei  $k_1$   $k$  verschiedene Werte 1, 2, 3, ...,  $k$  besitzen kann. Der Winkel  $\alpha$  zwischen der Bahn- und der Äquatorialebene kann  $k$  verschiedene Werte haben, die bestimmt werden durch die Gleichungen

$$\cos \alpha = \frac{k_1}{k} = \frac{1}{k}, \frac{2}{k}, \frac{3}{k} \dots \frac{k-1}{k}, \frac{k}{k} = 1 \dots \dots (9b)$$

Der Fall  $k_1 = k$  entspricht einer Bahnebene, die senkrecht zur Axialrichtung verläuft, d. h. mit der Äquatorialebene zusammenfällt. Die Anzahl der möglichen Lagen einer Bahnebene ist der azi-

mutalen Quantenzahl gleich. Die Anzahl und die Lagen dieser Ebenen sind von der Hauptquantenzahl  $n$  vollkommen unabhängig.

Ist  $k = 1$  (Bahnen  $2_1, 3_1, 4_1, \dots$ ), so existiert nur eine mögliche Lage der Bahnebene, und zwar die äquatoriale.

Bei  $k = 2$  (Bahnen  $3_2, 4_2, 5_2, \dots$ ) sind zwei Lagen möglich: die äquatoriale und die mit der Äquatorialebene einen Winkel von  $60^\circ$  ( $\cos \alpha = \frac{1}{2}$ ) einschließende.

Bei  $k = 3$  (Bahnen  $4_3, 5_3, 6_3, \dots$ ) hat man außer der äquatorialen noch zwei mögliche Lagen, mit  $\cos \alpha = \frac{1}{3}$  und  $\frac{2}{3}$ .

Der allgemeine Fall bestimmt sich aus der Gleichung (9b).

Es ist wichtig, daß einer jeden möglichen Ebene sozusagen zwei Bahnen des Elektrons entsprechen, von denen die eine aus der anderen durch eine Drehung um  $180^\circ$  um ihre eigene große oder kleine Achse erhalten wird. Geometrisch sind beide Bahnen identisch, physikalisch haben wir jedoch zwei verschiedene Bewegungen des Elektrons, wenn auch auf der gleichen geometrischen Kurve, aber in entgegengesetzten Richtungen (mit dem Uhrzeiger und gegen denselben). Diesen zwei Bewegungen entsprechen zwei entgegengesetzte Richtungen für das Moment der Bewegungsgröße, das wir als einen zur Bahn senkrechten Vektor betrachten, sowie zwei entgegengesetzte Richtungen der Magnetachse (des Magnetons oder seines Vielfachen), die dem bewegten Elektron äquivalent ist. Befindet sich das Elektron in einem äußeren, nicht homogenen Magnetfeld, so erweisen sich seine Bewegungen in diesen beiden Fällen als nicht gleich.

Nicht weniger wichtig ist die Bemerkung, daß die Atomenergie, wie schon früher, nur von der einen Quantenzahl  $n$  abhängt, die wir als Hauptquantenzahl bezeichnen und die

$$n = k + i_2 = k_1 + k_2 + i_2 \dots \dots \dots (10)$$

beträgt, wo  $i_2$  die radiale Quantenzahl ist, welche die Exzentrizität der Bahn bestimmt.

In § 6 des dritten Kapitels wurde nach der Formel (37 a) gesagt, daß der Kern und das um ihn auf einer elliptischen Bahn kreisende Elektron ein entartetes System darstellen, dessen Zustand durch zwei Größen bestimmt wird, während es nach der genauen Definition dieser Bezeichnung nur einen Freiheitsgrad besitzt. Das soeben von uns betrachtete System kann man als ein doppelt (oder zweifach) entartetes bezeichnen. Sein Zustand wird durch drei Größen bestimmt, und es erscheint demnach mechanisch als ein System mit drei Freiheitsgraden, während seine Energie nur durch die eine Größe  $n$  bestimmt wird. Alles das bezieht sich jedoch nur auf den Grenzfall eines Atoms, das von einem äußeren Felde nicht beeinflußt wird. Ist ein Feld vorhanden, so fällt



die „Entartung“, wie Sommerfeld (1916) in einer Schrift über den Zeemaneffekt (Bd. V) gezeigt hat, fort.

**§ 4. Der Atomkern und seine Zertrümmerung.** Bis jetzt haben wir fast ausschließlich denjenigen Teil des Atoms betrachtet, der aus Elektronen besteht, die frei um den Kern kreisen. Jetzt gehen wir zur Darlegung der leider sehr geringen Kenntnisse über, die wir vom Kern selbst besitzen. Hierher gehören vor allem die Masse des Kerns und seine elektrische Ladung. Von der Masse des Kerns wissen wir, daß sie nur etwas kleiner als die Atommasse ist, die numerisch dem Atomgewicht  $A$  des Elements gleich ist, wenn man als Einheitsmasse  $\frac{1}{16}$  der Masse eines Sauerstoffatoms annimmt. Bezeichnen wir die Masse des Kerns mit  $M$  so ist die Masse  $A$  des Atoms gleich der Masse  $M$  plus der Masse  $Z$  der Elektronen, d. h. es ist

$$M = A - \frac{Z}{1840} \dots \dots \dots (11)$$

Für Uran ist  $Z = 92$ , so daß  $M = A - 0,05$  wird, oder ( $A = 238,2$ )  $M = A \left(1 - \frac{1}{5760}\right)$ ; für Helium ist  $M = A \left(1 - \frac{1}{3686}\right)$ . In der Folge werden wir  $M = A$  setzen. Außerdem werden wir die Masse des Wasserstoffkerns, d. h. des Protons, als Einheit nehmen. Die Ladung des Kerns ist  $E = Ze$ . Daraus schließen wir, siehe (16 a) und (16 b) des dritten Kapitels, daß der Kern aus  $A$  Protonen besteht, wobei wir  $A$  als eine ganze Zahl betrachten, und aus  $(A - Z)$  Elektronen.

Der Kern eines Heliumatoms, d. h. ein  $\alpha$ -Teilchen, besteht aus vier Protonen und zwei Elektronen, die auf eine uns unbekannt Weise besonders fest und stabil miteinander verknüpft sind und etwas Ganzes, schwer oder überhaupt nicht zu Zerstörendes darstellen. Die Struktur dieses Kerns ist bis jetzt unbekannt. Jedenfalls ist es schwer, sich vorzustellen, auf welche Weise die vier sich gegenseitig abstoßenden Protone von zwei Elektronen zusammengehalten werden und alle zusammen etwas ungemein festes Ganzes bilden können. Heute gilt als sehr wahrscheinlich, daß die  $A$  Protone und die  $(A - Z)$  Elektronen, die den Bestand eines Atomkerns bilden, wenigstens teilweise Gruppen bilden, identisch den Heliumkernen, d. h. den  $\alpha$ -Teilchen. Wir können also sagen, daß der Atomkern als solcher aus einzelnen Protonen und Elektronen und aus Kernen des Heliumatoms besteht, von denen jeder von vier Protonen und zwei Elektronen gebildet wird. Wir werden noch genauere Vorstellungen über die Struktur des Kerns kennenlernen.

Die erstaunliche Stabilität des Heliumkerns kann nicht auf Grund rein mechanischer Überlegungen erklärt, sie kann aber beleuchtet und

verständlich gemacht werden, wenn man sich auf thermodynamische Überlegungen stützt, und zwar die Wärme berechnet, die beim Entstehen des Heliums aus Wasserstoff, d. h. des Heliumkerns aus vier Wasserstoffkernen (eines  $\alpha$ -Teilchens aus vier Protonen), frei wird. Eine solche Berechnung kann auf folgenden, vielleicht etwas kühnen Überlegungen beruhen, die W. D. Harkins und E. D. Wilson (1916) und darauf W. Lenz (1918) angestellt haben. Das Relativitätsprinzip (Bd. V) lehrt, daß eine jede Masse von  $m$  Gr. äquivalent ist einer Energie  $J = mc^2$  Erg, wo  $c$  die Lichtgeschwindigkeit  $3 \cdot 10^{10}$  ist. Ein Grammatom des Heliums hat die Masse 4 Gr.; es entstand aus einer „Verbindung“ von 4 Grammatomen Wasserstoff, von denen jedes die Masse 1,0077 Gr. besitzt. Somit verringerte sich die Gesamtmasse um die Größe

$$\Delta m = 4 \cdot 1,0077 - 4,00 = 0,03 \text{ Gr.} \dots \dots (11 a)$$

Nehmen wir an, die verschwundene Masse sei in Gestalt der Energie

$$J = 0,03 \cdot c^2 = 0,03 \cdot 9 \cdot 10^{20} \text{ Erg} \dots \dots (11 b)$$

ausgeschieden.

Um diese Energie als Wärme in großen Kalorien auszudrücken, müssen wir diese Zahl durch  $4,19 \cdot 10^{10}$  dividieren; wir erhalten dann

$$Q = \frac{0,03 \cdot 9 \cdot 10^{20}}{4,19 \cdot 10^{10}} = 0,3 \cdot 10^9 \text{ großer Kalorien} \dots (11 c)$$

Die ungeheure Größe dieser Zahl wird ersichtlich, wenn man bedenkt, daß die bei der Entstehung von chemischen Verbindungen frei werdenden Wärmemengen Größen von der Ordnung 100 gr. Kalorien sind. Eine gleich ungeheure Energiemenge, äquivalent einer Arbeit von  $0,7 \cdot 10^6$  kgm, müßte man aufwenden, um 4 Gr. Helium in Protone zu zerlegen. Damit erklärt sich eben die Stabilität des Heliumkerns, d. h. des  $\alpha$ -Teilchens. Eddington (1923) hat gezeigt, daß, wenn von den auf der Sonne befindlichen Wasserstoffkernen sich nur einige Prozent zu Heliumkernen vereinigen würden, die frei werdende Wärmemenge für Jahrmillionen ausreichen würde.

Versuche von E. Rutherford und seinen Schülern über den Durchgang von  $\alpha$ -Teilchen durch Schichten verschiedener Stoffe zeigten, daß bei diesem Durchgang eine Zerstreuung der  $\alpha$ -Teilchen erfolgt. Dies bedeutet, daß die  $\alpha$ -Teilchen innerhalb der Materie Einflüssen ausgesetzt sind, die eine Änderung ihrer Bewegungsrichtung bewirken. Eine solche Änderung kann  $90^\circ$  bedeutend überschreiten und sogar  $150^\circ$  erreichen; dies besagt, daß viele Teilchen aus der Schicht von derselben Seite austreten, von welcher sie in dieselbe eingedrungen sind. Es unterliegt keinem Zweifel, daß eine solche Zerstreuung der Teilchen nur von einer abstoßenden Kraft ausgehen kann, der sie seitens der positiven Ladungen der Atomkerne ausgesetzt sind. E. Rutherford hat diese Frage theoretisch behandelt, und seine Schüler (Geiger, Marsden, Lantsberry,

Chadwick u. a.) verglichen die Resultate ihrer experimentellen Forschungen mit den Ergebnissen der Theorie. Dieser Vergleich führte E. Rutherford zur Konstruktion jenes Atommodells, das Bohr dann weiter entwickelt hat. Übrigens haben dieselben Untersuchungen E. Rutherford als Beweis gedient, daß die Dimensionen des Kerns sehr klein sein müssen, sogar im Vergleich mit den Dimensionen eines Elektrons. Letzteres bezieht sich z. B. auf den Kern des Wasserstoffatoms, d. h. auf ein Proton; aber sogar die Dimensionen des Kerns eines Goldatoms müssen kleiner sein als diejenigen eines Elektrons.

Wir gehen jetzt zum Hauptthema dieses Paragraphen über, zu den klassischen Versuchen von E. Rutherford, bei denen zweifellos eine Zertrümmerung der Atomkerne von verschiedenen Elementen stattgefunden hat. Es sind diese Versuche vorläufig die einzigen, die uns über die Frage nach der Zusammensetzung des Atomkerns positive Kunde geben. Wir werden die Arbeiten von E. Rutherford in chronologischer Reihenfolge betrachten; die hauptsächlichsten von ihnen erschienen 1919, darauf 1921 und 1922.

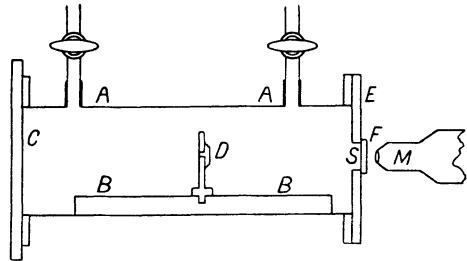
Wir erinnern daran, daß man unter Reichweite irgend eines aktiven Teilchens in einem gegebenen Stoffe die Länge des Weges versteht, den das Teilchen in diesem Medium von seinem Entstehungsort bis zu dem Punkte zurücklegen kann, wo seine Aktivität verschwindet, d. h. wo es aufhört, z. B. Gasionisation zu bewirken oder eine Szintillation auf einem fluoreszierenden Schirm, d. h. ein kurzes Erscheinen eines leuchtenden Punktes (Fünkchens) auf der Schirmoberfläche. Das Erscheinen dieser Punkte kann mit einem Mikroskop beobachtet werden. Die Reichweite hängt von der Quelle ab, welche die aktiven Teilchen aussendet, und vom Medium, in dem sie sich bewegen. Gewöhnlich bestimmt man den Weg in Luft und vergleicht mit ihm die Wege in anderen Medien. Sagt man z. B., daß eine Platte aus einem gegebenen Stoff und von gegebener Dicke bezüglich des Durchgangs von einer bestimmten Art aktiver Teilchen  $a$  cm Luft äquivalent sei, so besagt dieses, daß die ganze Reichweite so groß ist, als wenn man eine Luftschicht von  $a$  cm Dicke an Stelle der Platte brächte. Die Reichweite der  $\alpha$ -Teilchen in Luft hängt von dem radioaktiven Stoff ab, der diese Teilchen aussendet, und schwankt zwischen 2,5 cm und etwa 8 cm; im Wasserstoff beträgt die Reichweite der  $\alpha$ -Teilchen etwa 25 cm.

Die ersten Versuche, die später zu der großen Entdeckung der Zertrümmerung von Atomkernen führten, bezogen sich auf die Einwirkung von  $\alpha$ -Teilchen (von RaC) auf Wasserstoff. Die ersten Beobachtungen führte E. Marsden bereits 1914 aus. Er fand, daß auf dem fluoreszierenden Schirm zahlreiche schwache Fünkchen erscheinen, wenn die Entfernung des Schirmes von der Quelle der  $\alpha$ -Teilchen die Reichweite dieser Teilchen in Wasserstoff bedeutend übertrifft. Sie

wurden auf einer Entfernung von 100 cm von der Quelle bemerkt, d. h. in einem Abstand, der fast viermal so groß ist, wie die mögliche Reichweite der  $\alpha$ -Teilchen in diesem Gas. E. Marsden nahm gleich damals an und bewies es, daß die Szintillation durch Wasserstoffatome hervorgerufen wurde, die aus dem Bestande der Wasserstoffmoleküle durch Stöße seitens der  $\alpha$ -Teilchen herausgeschleudert wurden. In Anbetracht der großen Geschwindigkeit der  $\alpha$ -Teilchen, und insbesondere infolge ihrer großen Masse, müssen solche Stöße sehr intensiv sein. Es läßt sich leicht zeigen, daß bei einem zentralen Stoß das Wasserstoffatom 0,64 von der Energie des  $\alpha$ -Teilchens erwirbt, und damit eine Geschwindigkeit, die 1,6 mal so groß ist wie die des Teilchens. In seiner zweiten Arbeit gelangt E. Marsden (1915) zu dem Schluß, daß ein Teil der H-Atome aus der radioaktiven Quelle selbst herrührt.

Im Jahre 1919 wandte sich E. Rutherford zur Frage nach dem Durchgang der  $\alpha$ -Teilchen durch verschiedene Gase. Der äußerst einfache Apparat, dessen er sich bediente, ist in Fig. 15 abgebildet. In einem rechtwinkligen Messingkasten

Fig. 15.



*AA* (Länge 18 cm, Höhe 6 cm, Breite 2 cm) befindet sich eine Metallstange *BB*, auf welcher sich eine Platte *D* verschieben läßt. Auf *D* ist die Quelle der  $\alpha$ -Teilchen angebracht. Der Kasten ist von der einen Seite durch eine matte Glasplatte *C* verschlossen, von der anderen durch eine Messingplatte, in deren Mittelpunkt sich eine Öffnung befindet. Letztere ist mit einer Platte *S* aus Silber, Aluminium oder Eisen bedeckt. Diese Platte hält die  $\alpha$ -Teilchen auf, wie eine 4 bis 6 cm dicke Luftschicht. Außen, auf einer Entfernung von 1 bis 2 mm von *S* ist ein fluoreszierender Schirm *F* aus schwefligem Zink aufgestellt. Zwei Seitenröhren dienen zur Füllung des Gefäßes mit dem zu untersuchenden Gas. Die Szintillation wird durch das Mikroskop *M* beobachtet.

Die Ergebnisse dieser ersten Arbeit von E. Rutherford sind folgende. Die schnellen  $\alpha$ -Teilchen (vom *C*-Rad) liefern einen Strom von H-Strahlen fast nur in ihrer eigenen Bewegungsrichtung. Die langsameren  $\alpha$ -Teilchen ergeben ein ungleichartiges und stärker zerstreutes H-Bündel. Von 100 000  $\alpha$ -Teilchen erzeugt nur eines auf einem Wege von 1 cm Länge ein schnelles H-Teilchen. Dies beweist, daß von  $10^9$  Zusammenstößen der  $\alpha$ -Teilchen mit Wasserstoffmolekülen nur einer so zentral erfolgt, daß ein H-Atom herausgeschleudert wird. Ein sehr geringer Teil der H-Teilchen entspringt, wie es scheint, der Quelle der  $\alpha$ -Teilchen;

möglich, daß er aus Wasserstoff stammt, der sich im Zustand der Okklusion (Bd. II) befindet.

In seiner zweiten Arbeit untersuchte E. Rutherford die Geschwindigkeit und die Ladung der H-Teilchen, die infolge von Stößen seitens der  $\alpha$ -Teilchen nicht nur aus Wasserstoffmolekülen herausgeschleudert werden, sondern auch aus verschiedenen wasserstoffreichen Stoffen, wie z. B. aus Paraffin, Wachs und Gummi, auf die Marsden bereits in seiner ersten Arbeit hingewiesen hat. Den  $\alpha$ -Teilchen wurde ein Paraffinplättchen von 0,03 mm Dicke in den Weg gestellt. Aus dem Kasten *AA* (Fig. 15) wurde die Luft evakuiert; er wurde zuerst in ein transversales Magnetfeld gestellt und darauf gleichzeitig in ein magnetisches und elektrisches Feld. Rutherford fand, daß die größte Geschwindigkeit der H-Teilchen  $3,12 \cdot 10^9$  cm/sec und die spezifische Ladung  $\frac{e}{m} = 10000$  el.-magn. Einheiten betrug. Die erste Zahl kommt erstaunlich nahe der Zahl  $3,07 \cdot 10^9$  cm/sec, die C. G. Darwin (1914) in seiner Arbeit über die Zusammenstöße von  $\alpha$ -Teilchen mit Wasserstoffatomen theoretisch fand. Die zweite Zahl wiederum kommt der aus den Daten der Elektrolyse bekannten Zahl  $\frac{e}{m} = 9570$  sehr nahe. Es kann demnach nicht gezweifelt werden, daß die Szintillationen in diesen Versuchen von schnell fliegenden Wasserstoffatomen herrührten, die eine Elementarladung der positiven Elektrizität tragen, d. h. von Protonen.

In der dritten Arbeit betrachtet E. Rutherford hauptsächlich die Einwirkung der  $\alpha$ -Teilchen auf Sauerstoff und Stickstoff. Zuerst berechnet er die Reichweite eines Atoms, das einen zentralen Stoß von einem  $\alpha$ -Teilchen erhielt, in der Annahme, daß dieses Atom eine Einheitsladung (im Vergleich mit demselben Atom in neutralem Zustand) trägt. Es zeigte sich, daß bei Atomen von H, He, Li, Be, B, C, N und O (genauer  $H^+$ ,  $He^+$ ,  $Li^+$  usw.) die Reichweite größer ist als die des  $\alpha$ -Teilchens ( $He^{++}$ ), so daß das Vorhandensein dieser Atome sich hätte bemerkbar machen müssen. In Helium wurden solche Atome nicht nachgewiesen, und daraus folgt, daß, wenn bei einem Stoß rasch bewegte Heliumatome erhalten werden, diese eine doppelte Ladung tragen, d. h. sich durch nichts von  $\alpha$ -Teilchen selbst unterscheiden. Versuche mit dünnen Schichten von  $Li_2CO_3$ ,  $B_2O_3$  und  $BeO$  ergaben gleichfalls keine klaren Resultate. Dafür konnten in Luft, Sauerstoff, Stickstoff und in Kohlenstoffdioxid sich rasch bewegende O- und N-Atome nachgewiesen werden, wenn die Moleküle dieser Stoffe Stößen von  $\alpha$ -Teilchen ausgesetzt wurden. Ihre Reichweite in Luft erreicht 9 cm (wenn die Reichweite der  $\alpha$ -Teilchen 7 cm beträgt), und dabei ist sie die gleiche für „Strahlen“ von O und N, obwohl nach der Theorie die Reichweite der  $O^+$ -Atome kleiner sein müßte (um 1,5 cm) als die der  $N^+$ -Atome. In  $CO_2$  erwiesen sich gleich-

falls nur Atome mit einer Reichweite von 9 cm, und es folgt daraus, daß ein Stoß seitens der  $\alpha$ -Teilchen kein Erscheinen von  $C^+$ -Atomen bewirkt, deren Reichweite 12 cm betragen müßte. Gleich den H-Atomen werden O- und N-Atome ebenfalls in der Flugrichtung der stoßenden  $\alpha$ -Teilchen in Bewegung versetzt. Ihre Zahl ist etwas geringer als die der H-Atome. Von  $10^6$   $\alpha$ -Teilchen gelingt es nur 7 N- und O-Atome herauszuschleudern, d. h. einen zentralen Stoß auszuführen. Rutherford berechnet, daß bei solchen gelungenen Stößen das  $\alpha$ -Teilchen sich dem Kern der N- oder O-Atome bis auf  $2,4 \cdot 10^{-13}$  cm nähert, d. h. auf eine Entfernung, die dem Durchmesser eines Elektrons annähernd gleich ist.

Wir kommen nun zu der letzten und wichtigsten der vier Schriften von E. Rutherford, die im Jahre 1919 im Laufe von wenigen Monaten erschienen und alle im 27. Bande der Zeitschrift „Philosophical Magazine“ gedruckt sind. In dieser Abhandlung, die „Der anomale Effekt im Stickstoff“ betitelt ist, gab er zum ersten Male der Welt Kunde von der Zertrümmerung des Kerns eines Stickstoffatoms: „Der anomale Effekt“ trat auf, wenn Rutherford trockene Luft oder Stickstoff der Einwirkung von  $\alpha$ -Teilchen aussetzte. Hier zeigten sich Ströme von Teilchen, deren Reichweite (in Luft) 28 cm erreichte, d. h. die Reichweite der  $N^+$ - und  $O^+$ -Atome (9 cm) um das Dreifache übertraf. In reinem Stickstoff war dieser Effekt 1,25 so stark wie in Luft. Die Reichweite sowie die Beobachtung der Ablenkung dieser Atome in einem Magnetfeld ließen keinen Zweifel Raum, daß es sich hier um  $H^+$ -Atome handelte. Nachdem Rutherford die Haltlosigkeit einiger anderer Annahmen über die möglichen Quellen dieser Atome bewiesen hatte, mußte er den Gedanken fassen, daß sie beim Stoß aus dem Kern des Stickstoffatoms herausgeschleudert werden. Ihre Zahl ist 12 mal kleiner als die Zahl der zur gleichen Zeit entstehenden raschen  $N^+$ -Teilchen, deren Ganglänge 9 cm beträgt. Das läßt sich leicht erklären, wenn man die Annahme zuläßt, der Kern des Stickstoffatoms (Masse 14) bestehe aus drei Heliumkernen, zwei Protonen und einem Elektron. Da ein Heliumkern aus 4 Protonen und 2 Elektronen zusammengesetzt ist, so erhalten wir im ganzen 14 Protone und 7 Elektronen für den Kern eines neutralen Stickstoffatoms. Man kann annehmen, daß die 4 Heliumkerne das Kernzentrum des Stickstoffatoms bilden; in diesem Falle ist es verständlich, daß ein gelungener Stoß seitens eines  $\alpha$ -Teilchens gegen das eine der beiden einzelnen Protone viel seltener vorkommen muß als ein gleicher Stoß gegen die Hauptmasse des Kerns.

Gehen wir weiter in der historischen Reihenfolge, so müssen wir eine Schrift von Rutherford (Bakterian Lecture) aus dem Jahre 1920 erwähnen. Hier macht er von Versuchen Mitteilung, die er an festen Verbindungen des Stickstoffs, an salpetersauren Salzen von Bor, Natrium und Titan, sowie am Paracian ausgeführt hat. In allen Fällen wurden

sowohl  $N^{+}$ - als auch  $H^{+}$ -Atome gefunden, die nur aus Stickstoffkernen herrühren konnten. Weiter verbreitet sich Rutherford über die Atome von der Masse 3, die man z. B. aus O erhält; wir halten uns jedoch dabei nicht auf, denn Rutherford hat später den Gedanken an die Existenz solcher Atome, die eine Zwischenstufe zwischen Wasserstoff und Helium bilden würden, aufgegeben (Vortrag, gehalten 1922 in der Londoner Chem. Gesellschaft).

Wir gehen zu den zwei wichtigen Arbeiten von Rutherford über, die er 1921 und 1922 zusammen mit J. Chadwick ausgeführt hat. In der ersten Arbeit teilen die Forscher mit, daß es ihnen gelungen sei, rasch bewegte  $H^{+}$ -Atome zu beobachten, die von  $\alpha$ -Teilchen (Reichweite in Luft 7 cm) den Kernen von Bor, Fluor, Natrium, Aluminium und Phosphor entrissen wurden, wobei die Reichweite 40 bis 90 cm in Luft betrug. Der Apparat, dessen sie sich bedienten, wich kaum von dem in Fig. 15 gezeigten ab. Die Reichweite der dem  $H_2$  entrissenen  $H^{+}$ -Atome erwies sich als gleich 29 cm, bei  $N_2$  erreichte sie 40 cm. Es wurden ferner untersucht Li, Be, C,  $O_2$ , Mg, Si, S und noch 10 Elemente, deren Ordnungszahlen größer als 15 waren; deutliche Resultate ergaben sie nicht. Phosphor ( $Z = 15$ ) erwies sich als das letzte Element im periodischen System, aus dessen Kern ein rasch fliegendes  $\alpha$ -Teilchen ein  $H^{+}$ -Atom herausstoßen kann. Die Reichweite (in cm) der  $H^{+}$ -Teilchen in der Bewegungsrichtung der  $\alpha$ -Teilchen ist in der folgenden Tabelle gezeigt:

	B cm	N cm	F cm	Na cm	Al cm	P cm
Reichweite . . . . .	45	40	40	42	90	65

} (12)

Die übrigen Elemente ergaben keine Teilchen, deren Reichweite größer gewesen wäre als 32 cm. Eine weitere Untersuchung zeigte, daß dem Al solche Teilchen nicht nur in Richtung des Stoßes, sondern auch in der entgegengesetzten Richtung entweichen, d. h. entgegen den  $\alpha$ -Teilchen und dabei in fast gleichen Mengen. Die Reichweite in der entgegengesetzten Richtung betrug 67 cm statt der 90 cm, die man in der geraden Richtung erhielt [siehe (12)]. Im allgemeinen jedoch verlassen die  $H^{+}$ -Atome das Al in allen möglichen Richtungen.

Es ist von großem Interesse, daß die Atomgewichte der Elemente B, F, Na, Al und P Zahlen von der Form  $4n + 3$ , mit  $n$  als einer ganzen Zahl, darstellen; nur für N hat diese Zahl (14) die Gestalt  $4n + 2$ . Kein einziges Element mit einem Atomgewicht von der Form  $4n$  (O, C, S) unterliegt der Zertrümmerung des Atomkerns bei dem Stoß seitens der  $\alpha$ -Teilchen. Das kann so erklärt werden, daß

derartige Kerne nur aus  $n$  Heliumkernen bestehen und keine freien Protone enthalten, die allein nur dem Kern entrissen werden können, und gleichsam Trabanten des übrigen Kernteiles bilden. Um sich die Existenz dieses Teiles, der nur aus Heliumkernen besteht, zu erklären, machten die beiden Forscher die Annahme, daß bei den kleinen Abständen zwischen den Heliumkernen im Atomkern von anderen Elementen die positiv geladenen Teilchen sich gegenseitig anziehen. Die Geschwindigkeit der  $\alpha$ -Teilchen spielt in den hier betrachteten Erscheinungen eine große Rolle. Beträgt die Reichweite dieser Teilchen weniger als 5 cm in Luft, so üben sie auf Al keine Wirkung mehr aus.

Als äußerst wichtig erscheint noch folgende erstaunliche Tatsache: Die Energie der dem Al in der Stoßrichtung entfliegenden  $H^+$ -Atome ist 1,4mal und die in entgegengesetzter Richtung 1,13mal größer als die Energie der stoßenden  $\alpha$ -Teilchen. Das läßt uns glauben, daß wenigstens ein Teil der Energie der  $H^+$ -Atome intraatomaren Ursprung hat, daß wir hier eine im Innern des Atoms stattfindende Explosion vor uns haben, d. h. eine der radioaktiven analoge Erscheinung, mit dem Unterschied jedoch, daß aus dem Atomkern ein  $H^+$ -Atom, nicht aber ein  $He^{++}$ -Atom ( $\alpha$ -Teilchen) herausgeschleudert wird. Der Stoß seitens eines mit großer Geschwindigkeit heranfliegenden  $\alpha$ -Teilchens ist die Ursache dieser Explosion.

In der zweiten der beiden genannten Arbeiten von Rutherford und Chadwick (September 1922) bestätigen die Forscher von neuem, daß  $H^+$ -Atome nur den Kernen der in (12) aufgeführten sechs Elemente entrissen werden können. Eine Wiederholung der Versuche über die Ablenkung der herausfliegenden Atome durch ein Magnetfeld, die für F, Al und P ausgeführt wurden, hat bestätigt, daß man es hier mit  $H^+$ -Atomen zu tun hat. Als besonders interessant erscheint die Entdeckung, daß bei allen sechs Elementen B, N, F, Na, Al und P das Heraus-schleudern der  $H^+$ -Atome in allen Richtungen erfolgt und dabei in annähernd gleichen Mengen. Die Reichweite ist aber in der geraden Richtung stets größer als in der entgegengesetzten. Man ersieht dies aus folgender Tabelle:

	B	N	F	Na	Al	P
Gerade Richtung . . . . .	58	40	65	58	90	65 cm
Entgegengesetzte Richtung	38	18	48	36	67	49 cm
Verhältnis . . . . .	1,5	2,2	1,35	1,6	1,35	1,32
Ordnungszahl . . . . .	5	7	9	11	13	15

(13)

Hier sind die größten Reichweiten aufgeführt; die Zahlen weichen von den früher gefundenen, siehe (12), etwas ab. Es ist interessant, daß



die Ordnungszahlen  $Z$  dieser sechs Elemente die aufeinanderfolgenden ungeraden Zahlen von 5 bis 15 sind. Für Lithium ( $Z = 3$ ) und für Chlor ( $Z = 17$ ) ist keine Beeinflussung nachgewiesen worden. Mit Ausnahme von Bor, das zwei Isotopen hat, sind die übrigen fünf „reine“ Elemente.

Nachdem wir ziemlich ausführlich die offenbar abgeschlossenen Untersuchungen von E. Rutherford betrachtet haben, müssen wir noch einige Worte über die einzige Arbeit sagen, die sich gleichfalls auf die Zertrümmerung von Atomkernen durch rasch bewegte  $\alpha$ -Teilchen bezieht. Diese Arbeit ist von G. Kirsch und H. Pettersson (1923) im Radiologischen Institut zu Wien ausgeführt worden. Als Quelle von  $\alpha$ -Teilchen diente ihnen zuerst eine dünnwandige Quarzröhre, die eine Mischung von trockenem Sauerstoff und Radiumemanation enthielt. Die Glasröhre erwies sich als untauglich, weil Glas B, Na und Al enthält, die, wie wir sehen, von  $\alpha$ -Teilchen beeinflusst werden, siehe (12) und (13). Es zeigte sich jedoch, daß auch aus dem Quarz H-Atome mit einer Reichweite von 12 cm in Luft herausgestoßen werden. Daher konstruierten diese beiden Forscher einen „Atomzertrümmerungsapparat“, in dem die Mischung von Sauerstoff und Emanation unmittelbar auf die Versuchsstoffe einwirkte. Letztere befanden sich auf einer Kupferplatte von 0,01 mm Dicke, die einer Reichweite von 3,5 cm in Luft äquivalent ist. Die durch diese Platte hindurchgegangenen  $H^+$ -Teilchen wurden im Magnetfeld nach der Methode der Szintillationszählung beobachtet. Befand sich auf der Platte kein Stoff, so wurden gleichfalls Szintillationen beobachtet, jedoch in sehr geringer Anzahl; als Quelle derselben ist wahrscheinlich der vom Kupfer okkludierte Wasserstoff anzusehen. Untersucht wurden die Elemente Be, Si und Mg, dabei in der Gestalt von Berylliumoxyd, reinem Si und Magnesiumoxyd. Dabei wurden  $H^+$ -Atome nachgewiesen, die aus diesen Stoffen herausgestoßen waren. Ihre Reichweite in Zentimeter Luft findet man in folgender Tabelle:

	Be	Si	Mg
	cm Luft	cm Luft	cm Luft
Reichweite . . . .	18	12	13

} . . . (14)

Rutherfords Schüler L. F. Bates und J. St. Rogers veröffentlichten Ende 1923 und Anfang 1924 eine Reihe von Abhandlungen, in denen sie mitteilten, daß es ihnen gelungen sei, die Existenz von  $\alpha$ -Teilchen zu beweisen, die aus dem RaC herausgestoßen werden und deren Reichweite größer als 7 cm in Luft ist. Auf  $10^7$   $\alpha$ -Teilchen von normaler Reichweite (7 cm) kommen 380 Teilchen mit 9,3 cm, 125 mit 11,2 cm und 65 mit 13,3 cm Reichweite; außerdem 160  $H^+$ -Teilchen, deren Reichweite mehr als 13 cm in Luft beträgt. Gleiche anormale  $\alpha$ -Teilchen fanden sie auch

in AcC und Po (normale Reichweite 3,8 cm). Bates und Rogers sind der Meinung, daß die von G. Kirsch und H. Pettersson beobachteten Szintillationen gar nicht von H<sup>+</sup>-Teilchen, die aus den Atomkernen von Be, Si und Mg herausgestoßen waren, herrührten, sondern von α-Teilchen mit anomaler Reichweite hervorgerufen wurden, die von der radioaktiven Quelle, d. h. von der Radiumemanation, ausgesandt wurden. Jedoch halten Kirsch und Pettersson eine solche Herkunft der von ihnen beobachteten Erscheinungen für gänzlich unmöglich. Sie zeigen, daß die von α-Teilchen und von H<sup>+</sup>-Atomen herrührenden Szintillationen sich so scharf voneinander unterscheiden, daß es unmöglich ist, sie zu verwechseln. Außerdem zweifeln sie überhaupt an der Richtigkeit der von Bates und Rogers durchgeführten Beobachtungen. Versuche, die Frau D. Pettersson (1924) sowie E. Kara-Michailowa und H. Pettersson (1924) unternahmen, bestärken in hohem Maße diese Zweifel. Weitere Forschungen werden vermutlich die Lösung der Frage bringen.

**§ 5. Die Struktur des Atomkerns.** Eine der wichtigsten Probleme der modernen Physik bildet die Frage nach der Struktur des Atomkerns. Leider muß gesagt werden, daß die Lösung dieses Problems sich noch völlig im Anfangsstadium befindet. Vor allem wollen wir uns alles ins Gedächtnis zurückrufen, was uns über den Atomkern bekannt ist, und wollen von neuem auf die Erscheinungen hinweisen, die uns über seine Struktur wertvolle Fingerzeige liefern können. In erster Reihe stehen hier die radioaktiven Erscheinungen, die uns ohne Zweifel beweisen, daß im Kern der Atome α-Teilchen (He<sup>++</sup>) und Elektronen (β-Teilchen) enthalten sind. Die Versuche von E. Rutherford zeigen, daß in den Kernen einiger Elemente Protone (H<sup>+</sup>) vorhanden sind; das Atomgewicht dieser Elemente beträgt  $4n + 3$  mit  $n$  als einer ganzen Zahl, oder  $4n + 2$  (Stickstoff), nicht aber  $4n$ . Von großer Bedeutung ist die Tatsache, daß die Energie der aus dem Kern herausfliegenden H<sup>+</sup>-Protone oft größer ist als die Energie der α-Teilchen, deren Stoß sie in Bewegung setzte. Der Energieüberschuß muß seinen Ursprung im Innern des Kerns haben. Einige Fingerzeige kann auch die Reihenfolge geben, in welcher α-Teilchen und β-Elektronen aus den Kernen der radioaktiven Stoffe herausfliegen. Es kann nicht daran gezweifelt werden, daß die Kerne aus α-Teilchen (He<sup>++</sup>), Protonen (H<sup>+</sup>) und Elektronen bestehen, wobei wieder jedes α-Teilchen aus vier Protonen und zwei Elektronen zusammengesetzt ist. Das Atomgewicht  $A$ , das eine ganze Zahl ist, wollen wir in der Form ( $n$  eine ganze Zahl)

$$A = 4n + p \quad (p = 0, 1, 2, 3) \dots \dots \dots (15)$$

darstellen. Es ist natürlich, anzunehmen, es sei im Atomkern

$$\left. \begin{array}{l} \text{Anzahl der } \alpha\text{-Teilchen (He}^{++}\text{)} = n \\ \text{Anzahl der Protone (H}^+\text{)} = p \end{array} \right\} \dots \dots \dots (15a)$$

Die Gesamtzahl aller im Atom vorhandenen Elektronen, wie auch die Zahl der Protone, ist gleich dem Atomgewicht  $A$ . Die Anzahl aller Elektronen im Kern muß  $A - Z$  betragen, wo  $Z$ , die Ordnungszahl des betreffenden Elements, gleich ist der Anzahl der Elektronen, die den Kern des im neutralen Zustand befindlichen Atoms umkreisen. Von allen  $A - Z$  Elektronen bilden  $2n$  einen Teil der  $4n$   $\alpha$ -Teilchen, so daß die Anzahl  $x$  der übrigen, nicht im Innern der  $\alpha$ -Teilchen „eingemauerten“ Elektronen, gleich ist, siehe (15),

$$x = A - Z - 2n = 2n - Z + p = \frac{A}{2} - Z + \frac{p}{2} \quad (15b)$$

(ist  $p$  ungerade, so ist auch  $A$  ungerade). Wir wollen einige Beispiele anführen, vor allem die sechs Elemente, deren Kerne zu zertrümmern Rutherford gelungen ist. Es sei bemerkt, daß es zwei Arten (zwei Isotopen) von Bor gibt, mit den Atomgewichten 10 und 11.

Element	$Z$	Atomgewicht	$\alpha$ -Teilchen ( $n$ )	Protone ( $p$ )	Elektronen ( $x$ )
B . . . . .	5	10; 11	2	2; 3	1; 2
N . . . . .	7	14	3	2	1
F . . . . .	9	19	4	3	2
Na . . . . .	11	23	5	3	2
Al . . . . .	13	27	6	3	2
P . . . . .	15	31	7	3	2
Ca . . . . .	20	40	10	0	0
J . . . . .	53	127	31	3	12
Ra . . . . .	88	226	56	2	26
Th . . . . .	90	232	58	0	26
U . . . . .	92	238	59	2	28

Es fragt sich, welches die gegenseitige Lage dieser  $\alpha$ -Teilchen, Protonen und Elektronen ist. Wiederholt ist der Gedanke ausgesprochen worden, daß die  $n$   $\alpha$ -Teilchen einen eng zusammengedrängten Haufen bilden und so quasi den Zentralkern des Kerns darstellen, wobei die Entfernungen der  $\alpha$ -Teilchen voneinander, sowie der Protonen vom Zentralkern, derart sind, daß sie sich nicht abstoßen, sondern gegenseitig anziehen.

W. D. Harkins untersuchte die Frage nach den Elementen, die am häufigsten in der Erdkruste und in Meteoriten vorkommen, da er der Meinung ist, daß die Struktur des Kerns bei diesen Elementen ganz besonders stabil sein muß. Er findet, daß 99 Proz. der ganzen Masse aus Elementen bestehen, deren Atomgewicht 26 (Fe) nicht übersteigt; alle am häufigsten vorkommenden Elemente haben ein gerades

Atomgewicht. Besonders häufig aber sind Elemente mit  $A = 4n$ , bei denen folglich einzelne Protone überhaupt nicht vorhanden sind ( $p = 0$ ) und die Zahl der Elektronen  $x = \frac{1}{2}A - Z$  ist.

Am einfachsten erscheint die Frage nach der Struktur des Heliumkerns, d. h. der eines  $\alpha$ -Teilchens. W. Lenz (1918) hat ein Modell dieses Kerns vorgeschlagen, das uns an das Modell des Wasserstoffmoleküls von Bohr erinnert, welches man aufgeben mußte; nur ist es hier sozusagen umgekehrt. Lenz macht die Annahme, daß die zwei unbeweglichen Elektronen sich in einer gewissen Entfernung voneinander befinden, die 4  $\alpha$ -Teilchen dagegen sich auf einem Kreise bewegen. Letzterer liegt in einer Ebene, die senkrecht auf der Geraden steht, die die Elektronen verbindet und durch die Mitte dieser Geraden hindurchgeht. Die möglichen Bahnen werden durch Quanteln bestimmt; die Dimensionen des Kerns erweisen sich als 1000 mal kleiner als die des erwähnten Bohrschen Modells.

Viele Autoren haben Modelle für die gegenseitige Lage der Bestandteile des Atomkerns in Vorschlag gebracht. Hierher gehören von den Broeks, E. Kohlweiler, H. Th. Wolff, W. D. Harkins u. a., von denen später die Rede sein wird. Von ihnen gliedert von den Broeks jeden 4  $\alpha$ -Teilchen zwei, zuweilen auch sechs Elektronen an. H. Th. Wolff baut den Kern nur aus  $H^+$ -Protonen und aus Elektronen auf, indem er ein Vorhandensein von  $\alpha$ -Teilchen nur in den Kernen der radioaktiven Elemente zuläßt, dabei auch nur in den minimalen Mengen, die durch die Zahl der ausgesandten  $\alpha$ -Teilchen bestimmt werden.

Großes Interesse bietet eine Arbeit von Fr. Prof. L. Meitner (1921). Nach ihren Überlegungen muß die Lage der Bestandteile eines Atomkerns derartig sein, daß sie die ganze Reihe der radioaktiven Umwandlungen zu erklären imstande ist. Sie glaubt, daß die  $x$  freien Elektronen, die sich im Innern des Kerns befinden müssen, mit Ausnahme der  $2n$ , die in den  $n$   $\alpha$ -Teilchen enthalten sind, siehe (15 b), in Wirklichkeit fast alle nicht frei sind, sondern meistens (von außen) den  $\alpha$ -Teilchen und den Protonen angegliedert sind, wodurch sie diese neutralisieren, so daß je zwei Elektronen auf die  $\alpha$ -Teilchen und je eins auf ein Proton entfallen. Sie bezeichnet mit  $\alpha$  ein nicht neutralisiertes  $\alpha$ -Teilchen ( $He^{++}$ ) und mit  $\alpha'$  ein neutralisiertes, so daß unser  $n$ , siehe (15 a), die Summe aller  $\alpha$ -Teilchen und  $\alpha'$ -Teilchen darstellt. Die den  $\alpha'$ -Teilchen angegliederten Elektronen bezeichnet sie mit  $\beta$ , in der Annahme, daß gerade diese bei radioaktiven Umwandlungen die  $\beta$ -Teilchen ergeben. Ein Proton bezeichnet sie mit  $H$  und ein dasselbe neutralisierendes Elektron mit  $e$ .

Für Uran (siehe die letzte Tabelle) hatten wir  $n = 59$ ,  $p = 2$ ,  $x = 28$ . L. Meitner teilt die 59 Heliumkerne in  $46 \alpha + 13 \alpha'$  und die 28 Elektronen in  $26 \beta + 2 e$ , so daß man für den Urankern ( $Z = 92$ ),

dessen ganze Ladung  $59 \times 2 + 2 - 28 = 92$  ( $= Z$ ) beträgt, das Schema erhält

$$46 \alpha + 13 (\alpha' + 2 \beta) + 2 (H + e).$$

Für Thorium (siehe Tabelle S. 138) haben wir ( $45 + 13 = 58 = n$ ,  $13 \times 2 = 26 = x$ )

$$45 \alpha + 13 (\alpha' + 2 \beta).$$

Haben wir nacheinander eine Aussendung von  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\beta$ -Teilchen (z. B. am Anfang der Uranreihe), so ist hier  $\alpha = \alpha'$ , d. h. es wird nacheinander der ganze Bestand des neutralisierten Heliumkerns ( $\alpha' + 2\beta$ ) herausgeschleudert. Wird zuerst ein  $\beta$ -Teilchen ausgesandt, so sind zwei Fortsetzungen möglich: zuerst eine zweite  $\beta$ -, dann eine  $\alpha'$ -, oder zuerst eine  $\alpha'$ - und dann eine zweite  $\beta$ -Emission. Damit erklären sich die Verzweigungen, die man in den radioaktiven Reihen beobachtet. Hat man eine Reihe von aufeinanderfolgenden Emissionen von  $\alpha$ -Teilchen, so handelt es sich hier um nicht neutralisierte Heliumkerne. A. v. Weinberg hat die Theorie von L. Meitner erweitert; er nimmt an, daß in den Versuchen von Rutherford ein Isotop desjenigen Elements entsteht, dessen Atome bei einem Stoße seitens eines  $\alpha$ -Teilchens ein Proton einbüßen. Gegen die Arbeit von L. Meitner haben sich M. C. Neuburger und F. P. Valeras ausgesprochen. Für die Verteilung der Bestandteile des Atomkerns haben sie ihre eigenen Schemata vorgeschlagen. Ablehnend verhalten sich ferner C. D. Ellis, A. Smekal und W. Rosseland.

Die genannten Forscher benutzten bei ihren Betrachtungen über die Struktur des Atomkerns die Quantenmethode. Wir begnügen uns mit der Literaturangabe. Wir wollen nur bemerken, daß C. D. Ellis, indem er die verschiedenen Quantenzustände der Elektronen im Innern des Kerns bestimmt, eine Aussendung von verschiedenen monochromatischen  $\gamma$ -Strahlen bei ungleichen Übergängen aus einem Zustand in einen anderen erhält. Zum Schlusse erwähnen wir noch die Modelle für die Atomkerne von verschiedenen Elementen, die E. Gehrcke in zwei Abhandlungen (1919, 1920) vorschlug und die einige Sonderheiten der spektralen und der radioaktiven Erscheinungen erklären sollen. Vor allem baut er aus  $H^+$ -Protonen und aus Elektronen Kerne von He, Li, Be, B und C, und aus diesen erst nacheinander die Kerne aller Elemente des periodischen Systems. So besteht z. B. der Atomkern des Stickstoffs aus einem Zentrum  $2 H^+$ , um das drei  $\alpha$ -Teilchen kreisen ( $He^{++}$ ); der Kern des Fluors enthält im Zentrum  $3 H^+$  und vier um dieselben kreisende  $\alpha$ -Teilchen usw. Die Kerne der einen Elemente bilden einen Bestandteil der Kerne von anderen. Unter anderem behauptete Gehrcke, daß die Elemente Nr. 61, 75 und 93 nicht existieren.

**Literatur.**

## Zu § 2.

- Helge Holst und H. A. Kramers: Bohrs Atomtheorie. Gyldendyls Verlag, Kopenhagen 1922.
- H. A. Kramers: Die Naturwissensch. **11**, 550 (Bohr-Heft), 1923.
- Franck und Reiche: Phys. Zeitschr. **21**, 635, 1920.
- H. A. Kramers: Zeitschr. f. Phys. **19**, 419, 1922.
- Van Vleck: Phil. Mag. **44**, 842, 1922.
- A. Sommerfeld: Journ. of Opt. Soc. Amer. **7**, 509, 1923; Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., S. 197—206, 1924.
- W. Pauli jr.: Diss. München, 1921; Ann. d. Phys. (4), **68**, 177, 1922.
- G. N. Lewis: Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 762, 1916.
- J. Langmuir: ebenda **41**, 868, 1919; Phys. Rev. **13**, 300, 1919.
- L. Parson: Smithson. Miscell. Coll. **66**, Nr. 11, 1915.
- J. J. Thomson: Phil. Mag. (6) **37**, 419, 1919; **41**, 510, 1921; **43**, 721, 1922; **44**, 657, 1922; **46**, 497, 1923; Journ. Frankl. Inst. **195**, 593, 737, 1923; **196**, 1, 145, 1923.
- Born und Landé: Verh. d. D. Phys. Ges. 1918, S. 210; Berl. Ber. 1918, S. 1048.
- Landé: Verh. d. D. Phys. Ges. 1919, S. 1, 653; Berl. Ber. 1919, S. 101; Zeitschr. f. Phys. **1**, 191, 1920; **2**, 83, 380, 1920; Phys. Zeitschr. 1920, S. 114; 1923, S. 441.
- W. Kossel: Ann. d. Phys. (4) **49**, 229, 1916; Naturwissensch. 1919, S. 339, 360; Valenzkräfte und Röntgenspektren. Berlin, Jul. Springer, 1921.

## Zu § 3.

- W. Pauli jr.: Phys. Zeitschr. 1920, S. 615.

## Zu § 4.

- E. Rutherford: Phil. Mag. (6) **37**, 537, 562, 571, 581, 1919; **41**, 307, 1921; Proc. Roy. Soc. **97**, 374 (Bakerian Lecture), 1920; Journ. of the Chem. Soc. London **121**, 400 (Nr. 113), 1922; Journ. de Phys. et le Radium (6) **3**, 132, 1922; Cardiff meeting of the Brit. Assoc., 1920; „Der Atombau und die künstliche Zergliederung der Elemente“. Moderne naturwissenschaftliche Probleme (russ.).
- Eddington: Nature, Mai 1923.
- E. Marsden: Phil. Mag. (6) **27**, 824, 1914; **30**, 537, 1915.
- C. G. Darwin: ebenda (6) **27**, 499, 1914.
- E. Rutherford und J. Chadwick: Nature **107**, 41, 1921; Phil. Mag. (6) **42**, 809, 1921; **44**, 417, 1922.
- G. Kirsch und H. Pettersson: Wien. Anz. 1923, S. 124, Nr. 17; Nature **112**, 394, 687, 1923; Wien. Ber. **132** (IIa), 299, 1924; Phil. Mag. (6), **47**, 500, 1924; Naturwiss. 1924, S. 495.
- H. Pettersson: Nature **112**, 540, 1923.
- L. F. Bates und J. St. Rogers: Nature **22**, Sept 1923, S. 435; 29. Dez. 1923, S. 938; Proc. Roy. Soc. London (A) **105**, 97, 1924.
- W. D. Harkins und E. D. Wilson: Zeitschr. f. anorg. Chem. **95**, 1, 20, 1916; Phil. Mag. (6) **30**, 723, 1915.
- W. Lenz: Ber. Münch. Akad. 1918, S. 355.
- Dagmar Pettersson: Mittell. a. d. Inst. f. Rad.-Forschung, Nr. 193, 1924.
- E. Kara-Michailowa und H. Pettersson: ebenda, Nr. 164, 1924.

## Zu § 5.

- W. D. Harkins: Phys. Rev. (2) **15**, 73, 1920; **17**, 386, 388, 1921; Amer. Chem. Soc. **39**, 856, 1917; Science 1917; Proc. Amer. Nat. Ac. **2**, 216, 1916.
- W. Lenz: Ber. Münch. Akad. 1918, S. 355.
- Van den Brocks: Phys. Zeitschr. 1916, S. 206; 1920, S. 337.
- E. Kohlweiler: ebenda 1920, S. 203.
- H. Th. Wolff: Ann. d. Phys. (4) **60**, 685, 1919.
- W. D. Harkins: Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 1956, 1920.
- Lise Meitner: Zeitschr. f. Phys. **4**, 146, 1921; Phys. Zeitschr. 1922, S. 305.
- A. v. Weinberg: Zeitschr. f. anorg. Chem. 1923, S. 525.
- M. C. Neuburger: Zeitschr. f. phys. Chem. **99**, 161, 168, 321, 454, 1921; Phys. Zeitschr. 1922, S. 133, 145, 305; Ann. d. Phys (4) **68**, 574, 1922.
- E. P. Valeras: Phys. Zeitschr. 1922, S. 304.
- C. D. Ellis: Zeitschr. f. Phys. **10**, 303, 1922; Proc. Roy. Soc. **99**, 261, 1921; **101**, 1, 1922,
- A. Smekal: Wien. Ber. **129**, 455, 1921; **130**, 149, 1921; Zeitschr. f. Elektrochem. **26**, 277, 1922; Zeitschr. f. Phys. **10**, 275, 1922.
- W. Rosseland: Zeitschr. f. Phys. **14**, 173, 1923.
- E. Gehrcke: Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 779, 1919; Sitzungsber. Heidelb. Akad. 1920, Nr. 4; Phys. Zeitschr. 1924, S. 198.

## Fünftes Kapitel.

### Die Lehre von den Linienspektren.

**§ 1. Die Serienformeln.** Im zweiten Bande (Kapitel über die Dispersion) war ein besonderer Paragraph der Frage nach den Gesetzmäßigkeiten in den Spektren gewidmet. Wir mußten außerdem im vorliegenden Buche, Kap. 3, § 2, II, kurz die Balmerische Formel erwähnen und einige Einzelheiten über die Spektren des Wasserstoffs und des Heliums bringen, ohne die eine Darstellung der Bohrschen Theorie unmöglich gewesen wäre. Jetzt wollen wir die Serienformeln, die heute allgemein üblichen Bezeichnungen und eine ganze Reihe von Eigenschaften der Spektralserien ausführlich kennenlernen.

Die Serienformel ergibt die Schwingungsfrequenz oder auch die Wellenzahl (Anzahl der Wellen pro 1 cm Länge) für alle Linien einer Spektralserie, auf die sie sich bezieht. Wir bezeichneten bis jetzt die Schwingungsfrequenz mit  $\nu$  und die Wellenzahl mit  $n = \nu : c$ , wo  $c$  die Lichtgeschwindigkeit ist. Wir brauchten beide Größen, da die Frequenz  $\nu$  im Quantenausdruck  $h\nu$  vorkam. In diesem Kapitel werden wir die Quanten ( $h\nu$ ) nicht brauchen, und daher sind wir nicht gezwungen, in unsere Formeln die Schwingungsfrequenzen einzuführen. Wir werden daher in diesem Kapitel unsere Bezeichnungen abändern, denn der Buchstabe  $n$  wird, wie schon im vorigen Kapitel, die Hauptquantenzahl bedeuten. Sommerfeld macht keinen Unterschied zwischen Schwingungsfrequenz und Wellenzahl und bezeichnet beide mit  $\nu$ . Paschen (1922) führt bloß die Wellenzahl ein, die er mit  $\nu$  bezeichnet. Wir folgen diesem Beispiel, d. h.

**wir bezeichnen die Wellenzahl mit  $\nu$  . . . . . (1)**

Wie wir sahen, wurde in der Serienformel die Wellenzahl  $\nu$  als Differenz zwischen zwei Termen in der Gestalt

$$\nu = R[F_1(n) - F_2(m)] \dots \dots \dots (2)$$

dargestellt, wo  $R$  die Rydbergkonstante, siehe (8c) des dritten Kapitels,

$$R = R_\infty = 109737,11 \dots \dots \dots (2a)$$



bedeutet. Die Funktionen  $F_1$  und  $F_2$  sind fast stets gleich. Für H und He sind die Zahlenwerte etwas verschieden, siehe Kap. 3 (5 a) und (8 a); wie wir sehen werden, gibt es Fälle, wo man statt  $R$   $4R$  oder  $9R$  setzen muß. Die Größen  $m$  und  $n$  in (2) sind ganze Zahlen, wobei gewöhnlich

$$m = n + 1, \quad n + 2, \quad n + 3 \text{ usw.} \quad \dots \quad (2b)$$

ist. Es gibt jedoch, wie wir sehen werden, auch solche Fälle, wo

$$m = n \dots \dots \dots (2c)$$

wird, wobei  $F_1$  und  $F_2$  zwei ungleiche Funktionen sind. Im 3. Kap., Formel (11) haben wir die allgemeine Form der Terme, wie sie Ritz vorgeschlagen hat, gegeben. Indem wir jetzt andere Bezeichnungen einführen, schreiben wir die Terme in der Gestalt

$$(m, a) = \frac{R}{[m + a + \alpha(m, a)]^2} \dots \dots \dots (3)$$

Diese Form läßt sich allgemein auf die Spektralserien der Elemente anwenden, in deren Atomen um den Kern mehr als ein Elektron kreist. Der ganze Term  $(m, a)$  ist im Nenner des Bruches (3) enthalten. Die Größen  $a$  und  $\alpha$  sind konstant, d. h. für alle Linien der gegebenen Serie die gleichen. Allgemein sind sie verschieden in den zwei Termen, aus denen die Serienformel (2) besteht; sie können aber auch die gleichen sein. Gilt die Gleichung  $m = n$ , siehe (2 c), so müssen  $a$  und  $\alpha$  in den zwei Termen verschieden sein und dann besteht eben in dieser Ungleichheit die Differenz zwischen den Funktionen  $F_1$  und  $F_2$  in (2). Sind aber  $a$  und  $\alpha$  die gleichen in beiden Termen, so müssen natürlich  $m$  und  $n$  verschieden sein. Symbolisch müßte man die Terme in der Gestalt

$$(m, a, \alpha)$$

darstellen, es ist jedoch üblich  $(m, a)$  zu schreiben, wobei man sozusagen annimmt, daß der Buchstabe  $a$  hier die zwei Größen  $a$  und  $\alpha$  repräsentiert. Durch eine Formel von der Gestalt (3) kann man bei weitem nicht immer die Terme aller Linien einer Spektralserie ausdrücken. Im 3. Kapitel haben wir die verallgemeinerte Formel (11 a) von Sommerfeld gebracht. Sie ist besonders von E. Fues (1920) bei Berechnungen von Termen angewandt worden; doch ist daraus, nach Paschen, kein großer Nutzen entstanden.

Von den zwei Termen, die in der Serienformel vorkommen, bleibt der erste für alle Linien der betreffenden Serie unverändert, d. h. die Zahl  $n$  ist für alle die gleiche. Man nennt diesen Term den konstanten oder den Grenzterm, da er die Wellenzahl der Seriengrenze bestimmt, d. h. der Grenze des Schwanzes (Kap. 3, § 2, II), für die  $m = \infty$  ist und der zweite Term gleich Null wird. Dieser zweite Term wird als

variabler oder Laufterm bezeichnet; in ihm hat  $m$  die Werte von aufeinander folgenden ganzen Zahlen, siehe (2 b) und (2 c), die die Wellenzahlen der Linien der betreffenden Serie nacheinander bestimmen. Die Zahl  $m$  kann auch als Variable bezeichnet werden. Die folgenden Darlegungen sollen sich vor allem auf die Serien der Einzellinien beziehen; von Dubletts und Tripletts soll später die Rede sein.

Nicht alle Elemente besitzen Spektren, in denen es möglich wurde, Serien zu entdecken. Diejenigen Spektren, die man entziffern konnte, d. h. in denen man Serien von Spektrallinien fand, enthalten allgemein mehrere Serien, deren Gesamtheit wir mit dem Ausdruck Seriensystem bezeichnen werden. Ein solches System kann aus drei, vier und mehr Serien bestehen. Die ersten fünf haben folgende Namen erhalten:

- |  |   |     |
|--|---|-----|
| I. Zweite Nebenserie (II. N. S.), auch scharfe, genannt, | } | (4) |
| II. Hauptserie (H. S.),                                  |   |     |
| III. Erste Nebenserie (I. N. S.), auch diffuse genannt,  |   |     |
| IV. Bergmannserie (B. S.),                               |   |     |
| V. Dritte Nebenserie oder Ultra-Bergmannserie.           |   |     |

Zuweilen werden wir sie auch anders ordnen. In jeder der entsprechenden Serienformeln haben wir vier Zahlengrößen vor uns:

1. Die konstante Zahl  $n$  in dem ersten (konstanten) Term,
2. die konstante Zahl  $a$  (und  $\alpha$ ) des ersten Terms,
3. den Minimalwert der variablen Zahl  $m$  in dem zweiten (variablen) Term,
4. die konstante Zahl  $a$  (und  $\alpha$ ) des zweiten Terms.

Die Serien V und VI (siehe weiter unten) sind selten und auch nur teilweise beobachtet worden. Bei der Erklärung von einigen Kombinationslinien (siehe Kap. 3, § 2, II, sowie hier weiter unten) muß man jedoch mit ihnen rechnen. Da die Zahl  $a$  (und  $\alpha$ ) einen bestimmten Zahlenwert sowohl in dem ersten als auch in dem zweiten Term einer jeden Serienformel besitzt, so könnte es scheinen, daß in den Formeln der fünf Serien (4) zehn verschiedene Werte für  $a$  vorkommen. In Wirklichkeit sind es jedoch nur fünf, und sie stellen die Charakteristik des zweiten Terms der Serienformeln dar. In den fünf Serien (4) haben die Konstanten  $a$  und  $\alpha$  fünf verschiedene Werte, so daß zuweilen der Kürze halber sogar die ganze Serienformel mit dem Symbol des zweiten (variablen) Terms ( $m, a$ ) bezeichnet wird, wo  $a$  durch den entsprechenden Buchstaben ersetzt ist. Leider sind die Buchstabenbezeichnungen nur für die ersten drei Serien allgemein üblich geworden, für die übrigen sind sie bei verschiedenen Autoren nicht die gleichen (wir fügen noch die sechste Serie bei):

	II. N. S.	H. S.	I. N. S.	B. S.	III. N. S.	IV. N. S.
D. S. Roshdestwenski . . . . .	$s$	$p$	$d$	$\mathcal{A}$	$\mathcal{A}'$	$\mathcal{A}''$
Paschen . . . . .	$s$	$p$	$d$	$f$	$f'$	—
Sommerfeld . . . . .	$s$	$p$	$d$	$f$	$g$	$h$
Fowler . . . . .	$\sigma$	$\pi$	$\delta$	$\varphi$	—	—

(5)

Der Buchsabe  $f$  (fundamental series) ist in englischen und amerikanischen Schriften allgemein gebräuchlich. Die Konstante  $\alpha$  wird selten benutzt, außer natürlich bei Berechnungen von Termen auf Grund der empirischen Daten über die Wellenzahlen einer vorausgesetzten Serie von Spektrallinien. Paschen bedient sich folgender Bezeichnungen (wir wiederholen die Buchstaben, die das  $a$  ersetzen):

	II. N. S.	H. S.	I. N. S.	B. S.	III. N. S.
$a$ und $\alpha$ . . . . .	$s, \sigma$	$p, \pi$	$d, \delta$	$f, \varphi$	$f', \varphi'$

(5 a)

Wir werden die Bezeichnungen von Sommerfeld benutzen. Dabei erhalten die zweiten Glieder der ersten vier Serienformeln folgende symbolische Bezeichnungen:

II. N. S.	H. S.	I. N. S.	B. S.
$(m, s)$	$(m, p)$	$(m, d)$	$(m, f)$

. . . . . (5 b)

In dem ersten, konstanten Term haben wir die konstante Zahl  $n$  statt der Variablen  $m$ . Was aber die Größe  $a$  der allgemeinen Formel (3) anbelangt, so zeigt es sich, daß sie in den ersten Termen unserer Serienformeln dieselben Werte annimmt, die in den zweiten Termen vorkommen, d. h. die Werte  $s, p, d, f, g, h$ . Endgültig haben die Serienformeln folgende Gestalt:

Hauptserie	$(1, s) - (m, p)$	. . .	$m = 2, 3, 4$
I. Nebenserie	$(2, p) - (m, d)$	. . .	$m = 3, 4, 5$
II. Nebenserie	$(2, p) - (m, s)$	. . .	$m = 2, 3, 4$
Bergmannserie	$(3, d) - (m, f)$	. . .	$m = 4, 5, 6$
III. Nebenserie	$(4, f) - (m, g)$	. . .	$m = 5, 6, 7$
IV. Nebenserie	$(5, g) - (m, h)$	. . .	$m = 6, 7, 8$

. . . . . (6)

In englischen und amerikanischen Werken wird die Bergmannserie als Fundamentalserie bezeichnet. Bis zur dritten Auflage von A. u. S. bediente sich Sommerfeld statt der Buchstaben  $f, g, h$  der Bezeichnungen  $b, x, y$ ; die Serien, die auf die Bergmannsche folgen, nennt Sommerfeld Ultra-Bergmannsche.

Bevor wir die durch diese Formeln zum Ausdruck gebrachten Gesetzmäßigkeiten darlegen, wollen wir einige Worte über die Zahlenwerte der Größen  $s, p, d$  und  $f$  sagen, die für ein gegebenes Element

konstant, für verschiedene Elemente aber nicht die gleichen sind. Es zeigt sich, daß diese Größen für alle Elemente in der angegebenen Reihenfolge rasch abnehmen, so daß  $s$  den größten und  $f$  den kleinsten Zahlenwert besitzt. Als Beispiel führen wir die Zahlen für das Funkenspektrum (siehe weiter unten) des Magniums (Sommerfeld, A. u. S., 3. Auflage, S. 462) an:  $s = 0,93$ ,  $p = 0,31$ ,  $d = -0,045$ ,  $f = 0,0006$ . Je kleiner die Größe  $a$  in dem Ausdruck (3) der Terme, desto weniger unterscheidet sich dieser Term von dem Wasserstoffterm  $R:m^2$ . Daraus folgt, daß von den ersten vier Serien die Bergmannsche den Wasserstoffserien am nächsten steht. Noch näher stehen die Serien V und VI in (6). Damit hängt die wichtige Frage nach der Wahl der Zahlen  $n$  und  $m$  in den Termen der Serienformeln zusammen, die die Größe  $s$  enthalten (Hauptserie und die zweite Nebenserie). Wir schreiben in der Hauptserie die Terme  $(1, s)$ , in der zweiten Nebenserie  $(m, s)$ , wo  $m$  eine ganze Zahl ist. Öfters ist jedoch  $s$  größer als 0,5; z. B. ist  $s$  für Li gleich 0,59, für Na 0,65, für K 0,83, für Rb 0,91, für Cs 0,95. Dieses brachte viele Forscher dazu, zu den Zahlen  $m$  und  $n$  in den Termen  $(m, s)$  und  $(n, s)$  0,5 hinzuzufügen, d. h. die Serienformeln der Haupt- und der zweiten Nebenserie in der Gestalt zu schreiben:

$$\left. \begin{aligned} \text{H. S. . . . . } & (1,5s) - (m, p) \dots m = 2, 3, 4 \dots \\ \text{II. N. S. . . } & (2, p) - \left(m + \frac{1}{2}, s\right) \dots m + \frac{1}{2} = 2,5 - 3,5 - 4,5 \dots \end{aligned} \right\} (6a)$$

Sommerfeld folgend, behalten wir die Bezeichnungen (6). Wir bedienen uns der Buchstaben  $s, p, d, f$ ; weiter unten werden wir Fälle kennenlernen, wo man genötigt ist, die Bezeichnungen zu variieren und Zahlenindexe  $p_1, p_2, p_3, d_1$  usw. einzuführen, sowie die kleinen Buchstaben durch die großen  $S, P, D$  usw. zu ersetzen.

Jetzt gehen wir zu den Gesetzmäßigkeiten über, welche durch die Formeln (6) zum Ausdruck gebracht werden. Sie sind empirisch entdeckt worden und dienten bei der Aufstellung der Serienformeln als Leitfaden. Einige von ihnen wurden schon im 2. Bd. angeführt. Vor allem zeigt (6), welche Terme im System der Spektralserien eines gegebenen Elementes überhaupt vorhanden sind. Es ist klar, daß alle diese Terme durch folgende Tabelle (die wir vereinfacht schreiben) erschöpft sind:

$$\left. \begin{array}{cccccc} 1s & 2s & 3s & 4s & 5s & 6s \dots \\ & 2p & 3p & 4p & 5p & 6p \dots \\ & & 3d & 4d & 5d & 6d \dots \\ & & & 4f & 5f & 6f \dots \\ & & & & 5g & 6g \dots \\ & & & & & 6h \dots \end{array} \right\} \dots (7)$$

Weiter unten werden wir den wahren Grund gerade einer solchen Zusammenstellung von Zahlen und Buchstaben erkennen, wo die erste Zahl für den  $s$ -Term 1 ist, für den  $p$ -Term 2, für den  $d$ -Term 3 usw. Die Formeln (6) bringen folgende Gesetzmäßigkeiten zum Ausdruck:

I. Die beiden Nebenserien haben dieselbe Grenze ( $2p$ ), denn der konstante Term ist bei ihnen der gleiche.

II. Dieser Grenzterm ( $2p$ ) zweier Nebenserien ist gleich dem zweiten Term der ersten, d. h. der Kopflinie der Hauptserie. Oder, anders ausgedrückt: die Wellenzahl ( $1s - 2p$ ) der ersten Linie der Hauptserie ist gleich der Differenz zwischen dem Grenzterm ( $1s$ ) der Hauptserie und dem Grenzterm der beiden Nebenserien (Gesetz von Schuster und Rydberg).

III. Völlig analoge Gesetze verbinden die erste Nebenserie (Kopflinie  $2p - 3d$ ) mit der Bergmannserie (Grenzterm  $3d$ ) und höchstwahrscheinlich die Bergmannserie mit der dritten Nebenserie, die dritte Nebenserie mit der vierten usw.

Bis jetzt haben wir die Existenz der Serien von Spektrallinien, die allgemeine Gestalt der Serienformeln, von denen jede die Wellenzahlen aller Linien einer Serie ergibt, sowie die Gesetzmäßigkeiten, welche diese Formeln miteinander verknüpfen, als empirisch und als unabhängig von irgendwelchen Theorien festgestellte Tatsachen betrachtet. Wir wenden uns jetzt zu der wichtigen Frage nach dem Zusammenhang zwischen diesen Tatsachen und den Vorstellungen über die Elektronenbahnen, zu denen uns die Bohrsche Theorie des Atombaus geführt hat.

In § 1 des vierten Kapitels sahen wir, daß die Elektronenbahnen in einer Reihe von aufeinanderfolgenden Schalen  $K, L, M, N, O, P, Q$ , entsprechend den Perioden des Mendelejeffschen Systems der Elemente, verteilt werden können. Die Zahl der Bahnen in jeder Schale, nach Vollendung des Anbaus an derselben, ist gleich der Anzahl der Elemente in der entsprechenden Periode. Die Hauptquantenzahl  $n$  ist für alle Bahnen einer gegebenen Schale die gleiche. Sie ist gleich der Nummer der Schale oder der Periode, siehe (3a) des vierten Kapitels. Die Bahnen einer jeden Schale werden in Untergruppen geteilt, deren Zahl wiederum der Zahl  $n$  dieser Schale gleich ist. Alle Bahnen einer gegebenen Untergruppe haben die gleiche azimutale Quantenzahl  $k$  und folglich auch das gleiche Symbol  $n_k$ , siehe (3a) des vierten Kapitels. Die Anzahl der Bahnen in einer Untergruppe kann acht erreichen. Eine Übersicht über alle Bahnen verschiedener Elemente, d. h. ihre Einteilung nach Schalen und Untergruppen, wurde, wenn auch zum Teil provisorisch, in der Tabelle auf S. 115 gezeigt. Die Bahn wird also durch die Quantenzahlen  $n$  und  $k$ , d. h. durch das Sym-

bol  $n_k$  bestimmt. Dies ist die eine Seite. Andererseits aber müssen wir, von der Bohrschen Theorie ausgehend, annehmen, daß jeder Term einer oder mehreren Bahnen entspricht und quasi sein Symbol darstellt. Eine Zusammenstellung aller möglichen Terme ist in (7) gegeben. Die allgemeine Gestalt des Terms haben wir, siehe (3), im Symbol  $(m, a)$  festgelegt; wir wollen  $m$  als „die Zahl“ und  $a$  als „den Buchstaben“ bezeichnen. Die Zahl kann  $m = 1, 2, 3, 4, 5 \dots$ , der Buchstabe  $s, p, d, f, g, h$  sein, siehe (7). Jetzt fragt es sich: Was besteht für ein Zusammenhang zwischen den beiden Symbolen

$$n_k \text{ und } (m, a),$$

wenn sie sich auf dieselben Bahnen beziehen? Die Antwort ist einfach:

- I. Die Zahl  $m$  in dem Term ist gleich der Hauptquantenzahl  $n$ ; sie ist die gleiche für alle Bahnen einer Schale.
  - II. Der Buchstabe in dem Term, in der Reihenfolge  $s, p, d, f, g, h$ , entspricht den azimutalen Quantenzahlen  $k$  in der Reihenfolge  $k = 1, 2, 3, 4, 5 \dots$
- (8)

Wir wollen diese beiden Punkte genauer ausdrücken:

	Schalen						
	K	L	M	N	O	P	Q
Die Zahl $m$ in dem Term . . .	1	2	3	4	5	6	7
Die Hauptquantenzahl $n$ . . .	1	2	3	4	5	6	7
Der Buchstabe in dem Term . . .	$s$	$p$	$d$	$f$	$g$	$h$	}
Die azimutale Quantenzahl $k$ . . .	1	2	3	4	5	6	}

(8a)

(8b)

Jetzt ist es ein leichtes, die einander entsprechenden Symbole  $(m, a)$  und  $n_k$  zusammenzustellen:

	Schalen					
	K	L	M	N	O	
$k = 1$	$1s \ 1_1$	$2s \ 2_1$	$3s \ 3_1$	$4s \ 4_1$	$5s \ 5_1$	$a = s$
$k = 2$		$2p \ 2_2$	$3p \ 3_2$	$4p \ 4_2$	$5p \ 5_2$	$a = p$
$k = 3$			$3d \ 3_3$	$4d \ 4_3$	$5d \ 5_3$	$a = d$
$k = 4$				$4f \ 4_4$	$5f \ 5_4$	$a = f$
$k = 5$					$5g \ 5_5$	$a = g$
	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	
	$m = 1$	$m = 2$	$m = 3$	$m = 4$	$m = 5$	

(9)

Die vertikalen Rubriken entsprechen den Schalen. Nach der Formel (7) versprochen wir zu erklären, woher die  $s$ -Terme mit der

Zahl 1, die  $p$ -Terme mit 2, die  $d$ -Terme mit 3 beginnen usw. Jetzt ist dies verständlich geworden: die Hauptquantenzahl  $n$  kann nicht kleiner sein, als die azimutale  $k$ , siehe (43) des dritten Kapitels ( $n = k + i_2$ ), und daher ist

Bei:	$s$	$p$	$d$	$f$	$g$
Azimut. Quantenzahl $k$	1	2	3	4	5
Kleinstes $n$ . . . .	1	2	3	4	5
Kleinste Zahl $m$ im Term . . . . .	1	2	3	4	5
Die ersten Terme . .	$1s$	$2p$	$3d$	$4f$	$5g$

(9 a)

Bei gegebenem  $k$  können die Zahlen  $n$  und  $m$  nur die Werte  $k$ ,  $k + 1$ ,  $k + 2$ ,  $k + 3$  usw. besitzen. Wir wollen noch eine Sonderheit der Serienformeln (6) erwähnen, die sich jetzt leicht deuten läßt. Sie besteht darin, daß wir von den Buchstaben der Reihe  $s, p, d, f, g, h$  in den zwei Termen einer jeden Serienformel stets zwei einander benachbarte Buchstaben erblicken:  $s$  und  $p$ ,  $p$  und  $d$ ,  $p$  und  $s$ ,  $d$  und  $f$  usw. Darin offenbart sich deutlich das Auswahlprinzip, nach welchem bei dem Fall eines Elektrons (Strahlenemission) die azimutale Quantenzahl  $k$  sich nur um  $+1$  oder  $-1$  ändern kann; das übrige ergibt sich klar aus (9 a). Bei Vorhandensein eines äußeren oder inneren Feldes ist es möglich, daß der Zahlenwert von  $k$  sich nicht ändert. In diesem Falle werden beide Terme, die die Wellenzahl einer Spektrallinie bestimmen, den gleichen Buchstaben enthalten.

**§ 2. Dubletts und Tripletts. Kombinationslinien und Kombinationsserien.** Im letzten Paragraphen nahmen wir an, die Serien bestünden aus einzelnen Linien, deren Wellenzahlen man erhält, wenn man in dem zweiten Term der entsprechenden Serienformel statt der Zahl  $m$  die in (6) angegebenen aufeinanderfolgenden ganzen Zahlen setzt. Es ist jedoch längst entdeckt worden, daß Serien auch aus Dubletts und Tripletts bestehen können, d. h. daß jede einzelne Linie durch die Gesamtheit von zwei oder drei Linien ersetzt werden kann. Ein typisches Beispiel eines solchen Dubletts stellt die bekannte gelbe  $D$ -Linie dar. Sie besteht aus zwei Linien  $D_1$  und  $D_2$ , deren Wellenlängendifferenz annähernd  $6 \text{ \AA}$  beträgt. Bezüglich solcher Dublett- und Triplettserien ist empirisch eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten oder Regeln entdeckt worden, von denen einige schon in Bd. II angeführt sind. Wir bemerken vor allem, daß sowohl diese als auch jene Serien in zwei Arten vorkommen:

Die Serien der ersten Art. Die Differenz  $\Delta\nu$  der beiden Wellenzahlen der Dublettlinien ist für alle Dubletts einer

gegebenen Serie die gleiche. Die zwei Differenzen  $\mathcal{A}_1\nu$  und  $\mathcal{A}_2\nu$  der drei Wellenzahlen der Linien eines Triplets sind die gleichen für alle Triplets einer gegebenen Serie. Im übertragenen Sinne kann man sagen, daß in allen Doublets „die Entfernung“ der beiden Linien die gleiche ist. In allen Triplets sind die zwei „Entfernungen“, z. B. die der ersten Linie von der zweiten und der zweiten von der dritten (diese Entfernungen sind allgemein einander nicht gleich), die gleichen in allen Triplets. Wir haben hier sozusagen zwei oder drei gleiche Serien vor uns, die gegeneinander verschoben sind. Würde man das Spektrum auf der Skala der Wellenzahlen auftragen, so würde dies alles auch wörtlich zutreffen. In diesem Falle haben die Serien zwei oder drei Grenzen mit den gleichen Differenzen der Wellenzahlen.

Die Serien der zweiten Art. Die Differenzen zwischen den Wellenzahlen in den Doublets ( $\mathcal{A}\nu$ ) und in den Triplets ( $\mathcal{A}_1\nu$  und  $\mathcal{A}_2\nu$ ) nehmen in Richtung der zunehmenden Wellenzahlen allmählich ab. Die ganze Serie hat eine einzige Grenze. Außerdem haben wir folgende Regeln:

I. Besteht die Hauptserie aus Doublets oder Triplets, so gehört sie stets der zweiten Art an (eine einzige Grenze).

II. Die beiden Nebenserien gehören stets der ersten Art an und besitzen die gleiche Linienzahl (Doublets oder Triplets)

III. Die Differenzen zwischen den Wellenzahlen ( $\mathcal{A}\nu$  oder  $\mathcal{A}_1\nu$  und  $\mathcal{A}_2\nu$ ) sind in beiden Nebenserien die gleichen; die zwei oder drei Grenzen der einen fallen mit den Grenzen der anderen zusammen.

IV. Die Verteilung der relativen Helligkeit der Spektrallinien ist in allen Doublets und Triplets einer gegebenen Serie die gleiche.

Eine Doubletserie besteht aus zwei, eine Triplettserie aus drei Serien, die man Unterserien nennen kann; eine jede von ihnen muß ihre eigene Serienformel besitzen. Daher unterscheidet man die Unterserien durch Zahlenindexe an den Buchstaben, z. B.  $p_1$  und  $p_2$  für ein Doublet,  $p_1$ ,  $p_2$  und  $p_3$  für ein Triplett; als eine allgemeine Form für ein solches Symbol nehmen wir  $p_i$ , wo für ein Doublet  $i = 1, 2$ , für ein Triplett  $i = 1, 2, 3$  ist. Das gleiche bezieht sich auch auf die Buchstaben  $d$  und  $f$ .

V. Ein Term, der den Buchstaben  $s$  enthält, ist stets einfach (es gibt kein  $s_i$ ).

Wenn in einer Serienformel zwei doppelte oder dreifache Buchstaben vorkommen, so werden wir uns in den allgemeinen Bezeichnungen



der Indexe  $i$  und  $j$  bedienen, z. B.  $p_i$  und  $d_j$ . Die allgemeinen Formeln der Dublett- und der Triplettserien nehmen folgende Gestalt an:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Hauptserie} \dots (1s) - (m p_i) \\ \text{I. Nebenserie} \dots (2 p_i) - (m d_j) \\ \text{II. Nebenserie} \dots (2 p_i) - (m s) \\ \text{Bergmannserie} \dots (3 d_i) - (m f_j) \end{array} \right\} \dots (10)$$

$i \} = 1, 2 \quad (\text{Dubl.})$   
 $j \} = 1, 2, 3 \quad (\text{Tripl.})$

Die Serien gehören offenbar der ersten Art an, wenn der erste Term zwei- oder dreifach ist; bei den Serien der zweiten Art ist der zweite Term zwei- oder dreifach. Die Sache wird komplizierter, wenn beide Terme zwei- oder dreifach sind, wie dies z. B. in der I. Nebenserie möglich ist. In den Formeln (10) kommen die ersten drei Regeln klar zum Ausdruck. Abgekürzt kann man die einzelnen Linien der Dubletts und Tripletts durch die leicht verständlichen Symbole von der Form  $s p_1, s p_2$  usw. darstellen.

Die Wellenzahlen eines Dubletts der Hauptserie werden durch Formeln von der Gestalt

$$\left. \begin{array}{l} \nu_1 = (1, s) - (m, p_1) \\ \nu_2 = (1, s) - (m, p_2) \\ \quad (m, p_1) < (m, p_2) \end{array} \right\} \text{oder} \left. \begin{array}{l} s p_1 \\ s p_2 \\ \nu_2 < \nu_1 \end{array} \right\} \text{wobei} \left. \begin{array}{l} | \\ | \\ s p_2 < s p_1 \end{array} \right\} \dots (10a)$$

bestimmt.

Die in allen Dubletts konstante Differenz beträgt  $\nu_1 - \nu_2 = (m p_2) - (m p_1)$ . Die vertikalen Striche hier und auch weiter unten bezeichnen die relative Helligkeit der Linien.

VI. In den Dubletts der Hauptserie ist diejenige Linie intensiver, deren Wellenzahl größer ist (Wellenlänge kleiner). Beispiel: Die Linien  $D_1$  und  $D_2$  des Natriums;  $D_2$  ist zweimal heller als  $D_1$ .

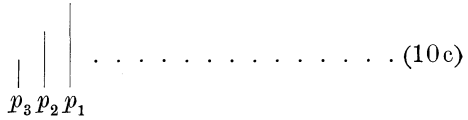
Die Wellenzahlen eines Dubletts der II. Nebenserie werden ausgedrückt durch die Formeln

$$\left. \begin{array}{l} \nu_1 = (2, p_1) - (m, s) \\ \nu_2 = (2, p_2) - (m, s) \\ \quad (2, p_1) < (2, p_2) \end{array} \right\} \text{oder} \left. \begin{array}{l} p_1 s \\ p_2 s \\ \nu_2 > \nu_1 \end{array} \right\} \text{wobei} \left. \begin{array}{l} | \\ | \\ p_1 s < p_2 s \end{array} \right\} \dots (10b)$$

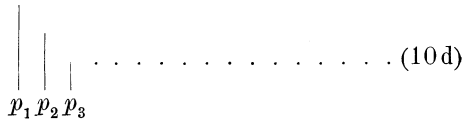
Die in allen Dubletts konstante Differenz beträgt  $\nu_2 - \nu_1 = (2 p_2) - (2 p_1)$ .

VII. In den Dubletts der II. Nebenserie ist diejenige Linie heller, deren Wellenzahl kleiner ist.

VIII. In den Triplets der Hauptserie  $\nu_i = (1, s) - (m, p_i)$ ,  $i = 1, 2, 3$  befindet sich die hellste Linie  $i = 1$  auf der Seite der kleinen Wellenlängen.



IX. In den Triplets der II. Nebenserie  $\nu_i = (2 p_i) - (m s)$ ,  $i = 1, 2, 3$  liegt die hellste Linie  $i = 1$  auf der Seite der großen Wellenlängen.



Fassen wir die letzten vier Regeln zusammen, so können wir sagen, daß die Verteilung der Intensität in den Dubletts und Triplets in der Hauptserie der Verteilung in der II. Nebenserie entgegengesetzt ist.

X. Die konstanten Differenzen der Wellenzahlen in den Dubletts  $(2 p_2 - 2 p_1)$  und Triplets  $(2 p_2 - 2 p_1$  und  $2 p_3 - 2 p_2)$  der II. Nebenserie sind gleich den Differenzen der Wellenzahlen der Kopflinien ( $m = 2$ ) der Hauptserie, siehe (10a) und VIII.

XI. Das Dublett der I. Nebenserie besteht aus drei Linien (zusammengesetzte Dubletts). Den allgemeinen Ausdruck für die Wellenzahl kann man in der Form, siehe (10),

$$\nu_{i,j} = (2 p_i) - (m d_j); \quad i = 1, 2; \quad j = 1, 2$$

schreiben.

Die drei Linien haben die Wellenzahlen

$$\left. \begin{aligned} \nu_{1,1} &= (2 p_1) - (m d_1) \\ \nu_{1,2} &= (2 p_1) - (m d_2) \end{aligned} \right\} \nu_{2,2} = (2 p_2) - (m d_2) \quad \dots \quad (11)$$

Von ihnen liegt die hellste  $\nu_{1,1}$  zwischen den beiden anderen.

XII. Das Triplett der I. Nebenserie besteht aus sechs Linien (zusammengesetztes Triplett); ihre Wellenzahlen sind

$$\left. \begin{aligned} \nu_{1,1} &= (2 p_1) - (m d_1) \\ \nu_{1,2} &= (2 p_1) - (m d_2) \\ \nu_{1,3} &= (2 p_1) - (m d_3) \end{aligned} \right\} \left. \begin{aligned} \nu_{2,2} &= (2 p_2) - (m d_2) \\ \nu_{2,3} &= (2 p_2) - (m d_3) \\ \nu_{3,3} &= (2 p_3) - (m d_3) \end{aligned} \right\} \quad (11a)$$

In (11) und (11a) haben wir in den horizontalen Reihen verschiedene  $p_i$ ; in den vertikalen verschiedene  $d_j$ . Wir betrachten nicht die gegenseitige Lage und die relativen Intensitäten dieser Linien. In § 4 werden wir auf die Frage nach den zusammengesetzten Dubletts und Triplets zurückkommen.

Wir haben ein einziges Seriensystem betrachtet, dessen Formeln in (6) gegeben sind. Wir können es als das Grundsystem bezeichnen. Außer diesem Grundsystem gibt es in den Spektren verschiedener Elemente noch andere Seriensysteme, wobei man in einem jeden wiederum eine Hauptserie, I. Nebenserie, II. Nebenserie usw. unterscheidet. Ritz hielt die Linien dieser Serien für Kombinationslinien, siehe weiter unten.

Wir führen die Serienformeln von verschiedenen möglichen Seriensystemen an; dabei müssen wir die Bezeichnungen, die in den Formeln (6) des Grundsystems der Serien vorkamen, etwas abändern.

1. Hauptserien. Die allgemeine Serienformel:

$$\left. \begin{array}{l} v = (m, s) - (n, p) \dots m = 1, 2, 3 \dots \\ \phantom{v = (m, s) - (n, p) \dots} \phantom{m = 1, 2, 3 \dots} n = 2, 3, 4 \dots \\ \text{Grundsystem . . . . . } v = (1, s) - (n, p) \dots n = 2, 3, 4 \dots \\ \text{Die übrigen Systeme . } v = (2, s) - (n, p) \dots n = 3, 4, 5 \dots \\ \phantom{\text{Die übrigen Systeme . }} v = (3, s) - (n, p) \dots n = 4, 5, 6 \dots \end{array} \right\} . (12)$$

usw.

2. Die zweiten Nebenserien. Die allgemeine Serienformel:

$$\left. \begin{array}{l} v = (n, p) - (m, s) \dots n = 2, 3, 4 \dots \\ \phantom{v = (n, p) - (m, s) \dots} \phantom{n = 2, 3, 4 \dots} m = 2, 3, 4 \dots \\ \text{Grundsystem . . . . . } v = (2, p) - (m, s) \dots m = 2, 3, 4 \dots \\ \text{Die übrigen Systeme . } v = (3, p) - (m, s) \dots m = 3, 4, 5 \dots \\ \phantom{\text{Die übrigen Systeme . }} v = (4, p) - (m, s) \dots m = 4, 5, 6 \dots \end{array} \right\} (12a)$$

usw.

Es ist interessant, daß alle Haupt- und alle zweiten Nebenserien durch eine einzige Serienformel

$$v = \pm \left\{ (np) - (ms) \right\}_{\substack{n = 2, 3, 4 \dots \\ m = 1, 2, 3 \dots}} \dots \dots (12b)$$

dargestellt werden können.

Linie einer der Hauptserien  $m < n$ .

Linie einer der zweiten Nebenserien  $m \geq n$ .

3. Die ersten Nebenserien. Die allgemeine Serienformel:

$$\left. \begin{array}{l} v = (n, p) - (m, d) \dots n = 2, 3, 4 \dots \\ \phantom{v = (n, p) - (m, d) \dots} \phantom{n = 2, 3, 4 \dots} m = 3, 4, 5 \dots \\ \text{Grundsystem . . . . . } v = (2, p) - (m, d) \dots m = 3, 4, 5 \dots \\ \text{Die übrigen Systeme . } v = (3, p) - (m, d) \dots m = 4, 5, 6 \dots \\ \phantom{\text{Die übrigen Systeme . }} v = (4, p) - (m, d) \dots m = 5, 6, 7 \dots \end{array} \right\} (12c)$$

usw.

4. Die Bergmannserien. Die allgemeine Serienformel:

$$\left. \begin{array}{l} \nu = (n, d) - (m, f) \dots n = 3, 4, 5 \dots \\ \phantom{\nu = (n, d) - (m, f) \dots} m = 4, 5, 6 \dots \\ \text{Grundsystem} \dots \dots \nu = (3, d) - (m, f) \dots m = 4, 5, 6 \dots \\ \text{Die übrigen Systeme} \dots \nu = (4, d) - (m, f) \dots m = 5, 6, 7 \dots \\ \phantom{\text{Die übrigen Systeme} \dots} \nu = (5, d) - (m, f) \dots m = 6, 7, 8 \dots \end{array} \right\} (12d)$$

In allen Fällen, die durch die Formeln (12), (12a), (12c) und (12d) dargestellt sind, entsprechen die hellsten Linien dem Grundsystem der Serien. In den übrigen Systemen werden die Linien in der aufgeführten Reihenfolge immer schwächer.

In Kap. 3, § 2, II ist das von Ritz entdeckte Kombinationsprinzip erwähnt worden. In seiner allgemeinsten Gestalt besagt dies Prinzip, daß jede Kombination von zwei in den Serienformeln eines gegebenen Elements vorkommenden Termen die Wellenzahl einer möglichen Linie des Spektrums dieses Elements ergibt. Die Symbole aller vorkommenden Terme sind in (7) angegeben; die allgemeine Form eines solchen Symbols ist  $(m, a)$ . Wollte man zwei beliebige Terme aus der Zusammenstellung (7) durch die Symbole  $(m, a)$  und  $(m', a')$  darstellen, wo  $m$  und  $m'$  zwei ganze Zahlen und  $a$  und  $a'$  zwei Buchstaben aus der Reihe  $s, p, d, g, f, h$  sind, so müßte nach dem Prinzip von Ritz

$$\pm \nu = (m, a) - (m', a') \dots \dots \dots (13)$$

die Wellenzahl einer möglichen Spektrallinie liefern. Jedoch muß die Anwendung dieses Prinzips bedeutend beschränkt werden. Erstens wird eine Beschränkung von dem Auswahlprinzip vorgeschrieben, welches besagt, daß unter normalen Bedingungen, d. h. wenn z. B. kein elektrisches Feld vorhanden ist, die azimutale Quantenzahl (das  $k$  im Symbol  $n_k$ ) sich nur um  $+1$  oder  $-1$  ändern kann, wenn der Übergang des Atoms aus einem möglichen Zustand in einen anderen Strahlenemission im Gefolge hat. Es läuft, wie wir sahen, darauf hinaus, daß die Buchstaben  $a$  und  $a'$  in der Buchstabenreihe  $s, p, d, f, g, h$  benachbarte sein müssen. In einem starken elektrischen Felde können Linien erscheinen, deren Wellenzahlen durch zwei Terme ausgedrückt werden, die entweder gleiche oder einander nicht benachbarte Buchstaben enthalten. Nimmt man an, die Terme (7) seien durch das Grundsystem der Serien (6) festgelegt, so kann man allerdings alle übrigen Seriensysteme (12), (12a), (12c) und (12d) als Kombinationsserien betrachten, die aus Kombinationslinien bestehen. Außer den in den eben angeführten Formeln gezeigten Linien, die das Auswahlprinzip streng befolgen, kommen auch andere Linien vor, die diesem Prinzip

nicht gehorchen; ihr Auftreten ist bedingt durch irgend eine Einwirkung auf das Atom, z. B. seitens eines elektrischen Feldes.

Wir gehen jetzt zur Betrachtung der Kombinationslinien über, in Fällen, wo Dublett- und Triplettsreihen vorhanden sind. Hierfür haben wir folgende Grundregeln:

XIII. Zwischen den Termen der Dubletts und den Termen der Einzellinien oder der Tripletts kommen keine Kombinationen vor.

XIV. Es gibt Kombinationen zwischen den Termen der Einzellinien und denen der Tripletts. Will man diese Kombinationen symbolisch durch Zusammenstellung von zwei „Buchstaben“ darstellen, so ist es üblich, die Buchstaben der Einzelserie mit großen Buchstaben  $S, P, D$  usw. zu schreiben, die der Tripletts dagegen mit  $p_i, d_i$  usw. zu bezeichnen (wir erinnern daran, daß  $s_i$  nicht vorkommt). Sommerfeld (A. u. S., 4. Aufl., S. 585) führt folgende Kombinationen an:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Erlaubte Kombinationen . . . . . } S p_2, P d_2, P d_3, p_1 D, p_2 D. \\ \text{Unerlaubte Kombinationen . . . . . } S p_1, S p_3, P d_1, p_3 D. \end{array} \right\} (13a)$$

Wir vertiefen uns nicht in Einzelheiten, deren genaue Darlegung man bei Sommerfeld findet (A. u. S., 4. Aufl., Kap. VII und VIII, 1924).

**§ 3. Die Spektralserien (Fortsetzung).** Wir beabsichtigen in diesem Paragraphen eine Reihe von Fragen zu betrachten, die sich auf die Lehre von den Spektren beziehen, und die teilweise nur lose miteinander zusammenhängen.

I. Das Bogen- und das Funkenspektrum. Für jedes Element hat man zwischen zwei dem Wesen nach ganz verschiedenen Spektren zu unterscheiden: dem Bogen- und dem Funkenspektrum. Über die Bedingungen, unter denen sie entstehen, läßt sich allgemein sagen, daß das erste bei einer relativ schwächeren äußeren Einwirkung auf das Atom entsteht, das zweite dagegen, wenn diese Einwirkung in hohem Grade intensiv ist. Praktisch erhält man das Bogenspektrum im Lichtbogen, in einer Entladungsröhre (z. B. im kapillaren Teil einer Geisslerschen Röhre) und in Flammen; den Funkenbogen in einem starken Entladungsfunken. Es ist nicht möglich, eine strenge Grenze zu ziehen; öfters sind einem der beiden Spektren einzelne Linien des anderen beigemischt. Niemals sind Linien beobachtet worden, deren Wellenzahlen sich durch die Differenz von Termen ausdrücken ließen, deren eine dem Bogen-, die andere dem Funkenspektrum angehört hätte. Somit läßt sich das Kombinationsprinzip von Ritz hier nicht anwenden.

Nach der heute allgemein angenommenen Anschauung von Bohr erhält man ein Bogenspektrum von einem neutralen, ein

Funkenspektrum von einem ionisierten Atom. Im ersten Falle ist das äußere valente Elektron aus seiner normalen Bahn in eine andere, vom Kern weiter entfernte hinübergeworfen worden und ruft auf seinem Rückwege Aussendung von Strahlen hervor, die den Linien des Bogenspektrums entsprechen. Dabei müssen der Atomkern und die ihn umgebenden übrigen Elektronen auf das äußere Elektron einen Einfluß ausüben, der der Wirkung einer Ladung  $+e$  im Atomzentrum nahekommt, so daß man ein System vor sich hat, das an ein Wasserstoffatom erinnert. Im Zähler der Terme steht die Rydbergkonstante  $R$ . Man kann eine gewisse Ähnlichkeit zwischen dem Bogenspektrum von Elementen, besonders von Alkalien (ein äußeres wertiges Elektron), und dem Wasserstoffspektrum erwarten. Im zweiten Falle ist eines der Elektronen aus dem Atom herausgeschleudert, ein anderes aber auf eine seiner äußeren möglichen Bahnen gehoben. Bei der Rückkehr von dieser ruft das Elektron Linien des Funkenspektrums hervor. Dieses Elektron unterliegt einer Einwirkung, die in grober Annäherung der Einwirkung einer Ladung  $+2e$  im Zentrum des Atoms gleich ist. Das Atom erinnert in diesem Falle an das Atom des ionisierten Heliums  $\text{He}^+$ . Im Zähler der Terme muß man hier  $4R$  statt  $R$  schreiben. Wir können eine gewisse Ähnlichkeit zwischen dem Funkenspektrum von Elementen, besonders von Erdalkalien (zweiwertige Elektronen), und dem Spektrum des ionisierten Heliums  $\text{He}^+$  erwarten.

W. Kossel und A. Sommerfeld haben 1919 ein interessantes Verschiebungsgesetz entdeckt, das folgendermaßen lautet:

Das Funkenspektrum eines jeden Elementes ist seinem Charakter nach gleich dem Bogenspektrum des im periodischen System vorhergehenden Elementes, d. h. eines Elementes, dessen Ordnungszahl um eine Einheit kleiner ist; es ist klar, daß diese zwei Elemente in derselben horizontalen Zeile stehen (außer den Alkalien) und benachbarten Gruppen angehören, wobei man die erste und die letzte (die Nullgruppe, d. h. die der Edelgase) auch als einander benachbart zu betrachten hat. Man ersieht leicht, worauf dies Gesetz beruht. Findet gerade kein innerer „Anbau“ im Atom statt und gehören die nebeneinanderstehenden Elemente der gleichen Gruppe an, so unterscheiden sich zwei benachbarte Elemente erstens dadurch, daß beim zweiten die Zahl der Elektronen in der äußeren Schale um Eins größer ist als beim ersten, und zweitens dadurch, daß ihre Kerne in der Zusammensetzung und in der Struktur sich nicht gleichen. Die Kernladung ist beim zweiten um  $+e$  größer als beim ersten, und es liegen daher die Elektronenbahnen beim zweiten dem Kern etwas näher als beim ersten. Ionisiert man das Atom des zweiten Elementes, d. h. entzieht man ihm ein Elektron, so wird es dem Atom des ersten, neutralen Elementes sehr ähnlich. Bedenkt man, daß das Bogenspektrum dem neu-

tralen, das Funkenspektrum aber dem ionisierten Atom gehört, so wird das Verschiebungsgesetz völlig verständlich. Man ersieht nun auch ohne weiteres, daß Terme des einen und des anderen Spektrums keine Kombinationslinien ergeben können.

Obwohl die Frage nach der Abhängigkeit des Charakters des Spektrums von der Stellung des Elementes im periodischen System weiter unten betrachtet werden soll, wollen wir schon jetzt bemerken, daß die Bogenspektren der Elemente der Ia-Gruppe, Alkalien, aus Dubletts bestehen; die der IIa-Gruppe, Erdalkalien, aus Triplets und die der Edelgase aus einer sehr großen Zahl von Linien. Von letzteren ist es nur beim Neon gelungen, sie völlig nach Serien zu verteilen, wobei, wie Paschen (1919, 1920) gezeigt hat, das Neonspektrum aus zehn Hauptserien, zwölf ersten Nebenserien und zehn zweiten Nebenserien besteht. Die Übersicht über alle diese Serien füllt im Buche von F. Paschen und R. Götze 22 Seiten. Wir führen einige Beispiele an, die das Verschiebungsgesetz bestätigen und auf die Kossel und Sommerfeld hingewiesen haben. Alkalien ergeben, wie gesagt, ein Bogenspektrum, in welchem wir Dublettserien haben. Die Atome dieser Elemente haben in der äußeren Schale ein wertiges Elektron (siehe Tabelle auf S. 115). Wird bei einer Funkenentladung dieses Elektron aus dem Bereich des Atoms hinausgeschleudert, so erweist sich als äußere Schale eine vollkommen gefüllte, wobei ein Na-Atom (11) einem Ne-Atom (10) gleich wird, ein K-Atom (19) einem Ar-Atom (18), ein Rb-Atom (37) einem Kr-Atom (36) und ein Cs-Atom (55) einem X-Atom (54). Eder und Valenta haben bereits 1894 gefunden, daß Na und K bei einer sehr starken Funkenentladung ein Spektrum ergeben, das aus einer sehr großen Zahl von Linien besteht, die hauptsächlich im ultravioletten Teil gelegen sind. Goldstein (1907) hat den sichtbaren Teil dieses Spektrums erforscht, und Schillinger (1909) bestätigte die Beobachtungen von Eder und Valenta. Darauf verglichen P. Zeeman und H. W. J. Dik (1923) das Funkenspektrum von K mit dem Argonspektrum. Dasselbe tat H. Reinhamer (1923) mit dem Funkenspektrum des Rb und dem Kr-Spektrum sowie L. A. Sommer (1924) mit dem Cs-Spektrum und dem X-Spektrum. Es ist kein Zweifel möglich, daß in der Tat das Funkenspektrum der Alkalien dem Charakter nach dem Bogenspektrum der Edelgase sehr ähnlich ist.

Das Spektrum der Erdalkalien besteht aus Serien von Einzellinien, Dubletts und Triplets, wobei, wie wir sahen, zwischen den Dubletts und den anderen Linien keine Kombinationen vorkommen. Es hat sich gezeigt, daß die Dubletts in einer Funkenentladung stärker werden. Kossel und Sommerfeld zeigen, daß die Terme der Dubletts, worauf Lorensen (1913) hinwies, einen Zähler haben, der  $4R$  beträgt (für Mg, Ca, Sr, Ba). Sie schließen daraus, daß die Dubletts der

Erdalkalien dem Funkenspektrum angehören und ein Analogon zu dem Bogenspektrum der Alkalien darstellen. Endlich finden Kossel und Sommerfeld, daß das Funkenspektrum von Al (13) und Sc (21) Triplets enthält, die den Triplets des Bogenspektrums von Mg (12) und Ca (20) analog sind.

II. Wasserstoffähnliche Teile der Spektre. Die Serienformeln (6) der Elemente bestehen aus Termen von der Form (3), die sich von den Termen  $R:m^2$  der Serienformeln des H und des  $\text{He}^+$  dadurch unterscheiden, daß zu der Zahl  $m$  Zusatzglieder kommen, die wir durch die ersten von ihnen:  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$ ,  $g$  und  $h$  charakterisiert haben. Je größer das  $m$  in den Termen (3), desto näher kommen diese numerisch der Größe der entsprechenden Wasserstoffterme  $R:m^2$ , so daß unweit der Seriengrenze die Terme bei einem sehr großen  $m$  sich nur wenig sowohl voneinander, als auch von dem Wasserstoffterm unterscheiden. Man ersieht dies klar aus folgender Tabelle, wo die Terme  $R:m^2$  den Termen ( $m p$ ) gegenübergestellt sind, wobei diese bei  $m = 18, 19, 20$  bereits dem  $R:m^2$  sehr nahe sind.

$m$	H ( $\frac{R}{m^2}$ )	Li	Na	K
2	27 419	28 551	24 472	21 963
3	12 186	12 560	11 173	10 286
...	...	...	...	...
18	339	340	329	329
19	304	304	295	297
20	274	274	266	268

Diese Terme kann man mit dem Namen wasserstoffähnliche bezeichnen. Man versteht darunter, daß die Bewegungsgesetze (Energie) des äußeren Elektrons eines elektronenreichen Atoms (z. B. Li bei  $m = 20$ ) im Felde des Kerns und aller übrigen Elektronen (bei Li zwei) sich nur wenig von den uns bekannten Bewegungsgesetzen des Wasserstoffelektrons (bei  $m = 20$ ) im Felde des Kerns allein unterscheiden.

Andererseits erscheinen als wasserstoffähnlich die Terme, deren Zusatzkonstanten sehr klein sind, so daß die Terme sogar bei kleinem  $m$  ebenfalls dem  $R:m^2$  nahekommen. Wir sahen, daß die konstanten  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$ ,  $g$ ,  $h$  allgemein in der angegebenen Reihenfolge rasch abnehmen und daß schon die Größen  $f$  klein,  $g$  und  $h$  noch kleiner sind. Dementsprechend nähern sich die Terme von ( $mf$ ) ab dem  $R:m^2$  sehr rasch. Als Beispiel bringen wir eine Tabelle (von D. S. Roshdestwenski) für die Terme  $m = 6$  des Cs, wobei man sie mit  $R:6^2 = 3047$  zu vergleichen hat:

(6 $s$ )	(6 $p_1$ )	(6 $d_1$ )	(6 $f$ )	(6 $g$ )	(6 $h$ )
3108	2656	3584	3077	3061	3051



Wasserstoffähnliche Bahnen sind von großer Bedeutung für die Erweiterung der Bohrschen Theorie vom Spektrum des Wasserstoffatoms auf die Spektren der elektronenreichen Atome. Nachdem Sommerfeld zwei Reihen von Quantenzahlen (die Haupt- und die azimutale Quantenzahl) für die Feinstruktur der Wasserstofflinien aufgestellt hatte, mußte man zwei Reihen dieser Zahlen in den Serienformeln von der Gestalt (3) auffinden, um damit den ganzen Zahlen  $m$  und den Buchstaben  $s, p, d, f$ , wie dies in § 1 gezeigt worden ist, einen realen Sinn zu verleihen. D. S. Roshdestwenski (1919), der diese Aufgabe unabhängig von Sommerfeld gelöst hat, benutzte den Begriff der wasserstoffähnlichen Terme in zwei Richtungen. Damals waren nur vier Serien bekannt, und es lag keine Veranlassung vor, nach weiteren zu suchen. Es waren dies die Hauptserie, zwei Nebenserien und die Bergmannserie mit vier Reihen von Termen ( $ms$ ), ( $mp$ ), ( $md$ ), ( $mf$ ), oder in der Bezeichnungsweise von Bohr (§ 1),  $n_1, n_2, n_3, n_4$ , während dem Wesen nach sowohl die Zahl der Terme als auch die Zahl der Serien unbegrenzt sein muß, denn die azimutale Quantenzahl  $k$  in  $n_k$  kann auch größer als 4 sein. In der Tat fand Roshdestwenski, daß die Terme ( $mg$ ) und ( $mh$ ) den Wasserstofftermen näher sind, als ( $mf$ ) (s. seine Tabelle für Cs) in den infraroten Linien von fast der gleichen,  $4,0 \mu$  nahen Wellenlänge, die Paschen für eine ganze Reihe von Elementen entdeckt hat. Diese Linien bezeichnete Paschen (siehe Tabellen von Paschen und Götze) mit  $4f - \frac{R}{5^2}$ , aber ihre Bedeutung war unbekannt. In der Tat stellen sie die ersten Linien einer neuen Serie ( $4f$ ) — ( $mg$ ) bei  $m = 5$  dar. Viele Elemente haben noch eine infrarote Linie, die  $7,4 \mu$  nahe ist, und die Paschen einfach mit  $\frac{R}{5^2} - \frac{R}{6^2}$  bezeichnet. Diese Linie ist gleichfalls die erste Linie einer anderen neuen Serie ( $5g$ ) — ( $mh$ ), bei  $m = 6$ .

Außer diesen Anfangslinien von Serien konnte Roshdestwenski auf eine lange Serie ( $4f$ ) — ( $mg$ ) hinweisen, die A. Fowler (1914) im Funkenspektrum des Mg fand. Es konnte leicht bewiesen werden, daß diese Bedeutung eine Serie besitzt, die fälschlich im Widerspruch mit dem Auswahlprinzip mit ( $4f$ ) — ( $mf$ ) bezeichnet wurde.

Die Existenz von noch weiteren Serien (und Termen), außer den vier Grundserien, steht somit außer Zweifel. Weiterhin fand Paschen auch andere Serien mit den Termen ( $mg$ ) und ( $mh$ ). Bei Atomen, die eine geringe Zahl von Elektronen besitzen, kann man, wie folgende Tabelle zeigt, bereits die Terme ( $md$ ) als wasserstoffähnlich betrachten.

$m$	He (einz.)	He (Dubl.)	Li	Na	$R : m^2$
3	12 204	12 208	12 203	12 274	12 186
4	6 863	6 865	6 863	6 897	6 855

Scheinbar weist die Wasserstoffähnlichkeit der Terme mit Anwachsen der azimutalen Quantenzahl auf den Umstand hin, daß die entsprechende Bahn des äußeren Elektrons alle Schalen der inneren Elektronen vollkommen umfaßt. Das äußere Elektron dringt nie in die Bewegungsgebiete der inneren Elektronen ein und daher unterscheidet sich das Feld, in dem es sich bewegt, nur wenig von dem Felde, in dem das einzige Elektron des H-Atoms kreist. Die Einwirkung der negativen Ladungen der inneren Elektronen  $(Z - 1)e$  wird fast einfach von der Wirkung der positiven Kernladung  $Ze$  abgezogen. Natürlich wird hier die Wasserstoffähnlichkeit bei einem geringeren  $k$  auftreten, wenn die Zahl der inneren Elektronen kleiner ist.

Zweifellos von einer anderen Bedeutung ist die Wasserstoffähnlichkeit der Terme mit einer großen Quantenzahl  $n$  und einer kleinen azimutalen Quantenzahl  $k$  im Symbol  $n_k$ , denen (siehe § 1) eine große Zahl  $m$  und einer von den ersten Buchstaben  $a = s$  oder  $p$  im Symbol  $(m, a)$  entsprechen. Hier sind ohne Zweifel die Bahnen sehr in die Länge gezogen, doch kommt zeitweise das wertige Elektron in seiner Bewegung dem Kern so nahe, daß es tief in das Bewegungsgebiet der inneren Elektronen eindringt. In diesen Zeitpunkten ihrer Bewegung setzen einige Elektronen der Anziehung des wertigen Elektrons durch den Kern nicht nur keinen Widerstand entgegen, sondern unterstützen sie sozusagen. Dies bedingt eine sehr komplizierte Bewegung, und man stellt sich leicht vor, daß in diesen Fällen die Korrektionsglieder in den Termen von der Type (3) sehr groß ausfallen. Wie in § 1 gezeigt, wurden die entsprechenden Terme durch  $(m + \frac{1}{2}, s)$  ausgedrückt, d. h. man verringerte die Größe  $s$  und übertrug ihren Hauptteil in Gestalt von  $\frac{1}{2}$  auf  $m$ . Vom Standpunkt der Quantentheorie hat eine bruchförmige Quantenzahl keinen Sinn, und es entstand daher die Frage, ob man  $m$  um  $\frac{1}{2}$  zu vergrößern oder zu verkleinern hat, bei entsprechender Korrektur der Größe  $s$ .

Vom Vergleich mit den Wasserstofftermen und vom Begriff der Wasserstoffähnlichkeit ausgehend, nahm Roshdestwenski für die Hauptserie und die II. Nebenserie der alkalischen Elemente die Formeln  $(2s) - (m, p)$ ,  $m \geq 2$ , und  $(2p) - (m, s)$ ,  $m \geq 2$ , an. Somit erschien als Grundbahn  $(2s)$ , d. h.  $2_1$ , nicht aber  $(1s)$ , wie z. B. bei H und He. Wie wir sahen, hat Bohr später einen gänzlich anderen Standpunkt eingenommen. Die Tabelle auf Seite 115 zeigt, daß für Li die Grundbahn wirklich  $2_1$  ist, d. h.  $(2s)$ ; für Na ist sie aber  $3_1$ , d. h.  $(3s)$ , für  $K - 4_1$ , d. h.  $(4s)$  usw. In der schematischen Zeichnung Abb. 12 (Kap. IV, § 2, II) ist für Na als Normalbahn  $(3s)$  angenommen, siehe den Punkt ganz links auf der horizontalen  $s$ -Linie und die diesen Punkt mit dem unten verzeichneten Vermerk  $n = 3$  verbindende punktierte Linie. Dabei geht der Begriff von der Wasserstoffähnlichkeit der Terme bei großen Werten von  $m$  (oder  $n$ ) gänzlich verloren. So entsprechen z. B. in der ersten

Tabelle dieses Paragraphen die Li-Terme ganz richtig den Wasserstofftermen, die Zeile für Na muß man aber um eine Rubrik nach rechts verschieben, die K-Zeile um zwei Rubriken nach rechts usw. Dabei führt Bohr den Begriff der „effektiven“ Quantenzahl ein, die ein Bruch und jedenfalls kleiner, zuweilen bedeutend kleiner (um mehrere Einheiten) sein kann, als die wahre Quantenzahl. Die ganze Korrespondenz zwischen den Symbolen  $(m, a)$  einerseits und  $n_\alpha$  andererseits, die in § 1 angeführt worden ist, müßte abgeändert werden und dabei für verschiedene Elemente in verschiedener Form. Wir behalten hier die frühere Bezeichnung der Symbole  $(m, a)$  bei, denn sie hat sich noch in allen Tabellen und spektroskopischen Arbeiten erhalten. Es muß aber im Auge behalten werden, daß  $m$  nicht die wahre, sondern eher eine effektive Quantenzahl bedeutet.

III. Die theoretische Ableitung der Serienformeln. Wie wir sahen, wird eine jede Serienformel, die die Wellenzahlen der Serienlinien bestimmt, als Differenz zweier Größen dargestellt, die wir als Terme bezeichneten. Die einfachste Gestalt des Terms

$$\frac{R}{m^2} \dots \dots \dots (14)$$

wurde theoretisch von Bohr für Kreisbahnen, von Sommerfeld für elliptische Bahnen des einzigen Elektrons in den Atomen H, He<sup>+</sup>, Li<sup>++</sup> usw. abgeleitet. Für komplexe Atome, die mehr als ein Elektron besitzen, haben wir die Rydbergsche Formel

$$\frac{R}{(m + \mu)^2} \dots \dots \dots (14a)$$

und die von Ritz

$$(m, a) = \frac{R}{\{m + a + a(m, a)\}^2} \dots \dots \dots (14b)$$

die auf rein empirischem Wege festgesetzt wurden.

Es sind verschiedene Wege für die theoretische Ableitung der Serienformeln möglich. Ideal wäre ja der Weg durch Lösung der folgenden Aufgabe: Gegeben ist ein Kern, der eine positive Ladung  $+Ze$  enthält, um den  $Z$  Elektronen mit den Ladungen  $-e$  kreisen. Gesucht werden stabile, wenn auch bewegliche Bahnen dieser Elektronen, die bestimmten Quantenbedingungen genügen. In der Annahme, daß nur äußere Elektronen imstande sind von einer möglichen Bahn auf andere überzugehen, müßte man die Energiewerte berechnen, die das Atom besitzt, wenn diese Elektronen sich auf verschiedenen möglichen Bahnen befinden. Durch Teilung der Energie durch die Plancksche Konstante  $h$  würden wir den gesuchten Term erhalten. Als die einfachsten hätten sich die Fälle erwiesen, wo nur ein solches wanderndes Elektron (Alkalien) oder zwei (Erdalkalien) vorhanden sind.

Diese Aufgabe, sogar für den einfachsten Fall  $Z = 2$  (Helium), wo um den Kern überhaupt nur zwei Elektronen kreisen (das Dreikörperproblem der Himmelsmechanik), zu lösen, ist unmöglich. Man kann aber versuchen, eine Annäherungslösung zu finden, indem man in die Aufgabe verschiedenartige Vereinfachungen und solche Zusatzannahmen einführt, die mehr oder weniger als der Wahrheit entsprechend erscheinen. Hier drängt sich vor allem die Annahme auf, daß sich das äußere wandernde Elektron unter Einwirkung von zentralen, in allen Richtungen gleichen Kräften befindet. Dies bedeutet, daß die potentielle Energie  $P$  des Atoms eine Funktion nur der Entfernung  $r$  des Elektrons vom Atomzentrum darstellt, nicht aber von seinen zwei anderen Polarkoordinaten abhängt. Die Ladung des ganzen Atoms ohne das betrachtete äußere Elektron beträgt  $+e$ . Die potentielle Energie  $P$  des Atoms kann man in der Form

$$P = -e^2 f(r) \dots \dots \dots (14c)$$

schreiben.

In der ersten, größten Annäherung kann man annehmen, das äußere Elektron befinde sich unter dem Einfluß nur der im Atomzentrum gelegenen Ladung  $+e$ . In diesem Falle ist

$$P = -\frac{e^2}{r} \dots \dots \dots (15)$$

Wir wissen bereits, siehe z. B. (25 a) des 3. Kapitels, daß dies zu den ursprünglichen Formeln von Bohr führt, d. h. zu einem Term von der Form (14). Sommerfeld (A. u. S., 4. Aufl., S. 830—833) hat als erster die Terme berechnet, die man erhält, wenn für  $f(r)$  eine kompliziertere Funktion, als  $1:r$  in (15), angenommen wird. Denken wir uns  $f(r)$  als eine Funktion von  $1:r$  und entwickeln wir sie in Gedanken in eine Reihe nach wachsenden Potenzen der Variablen  $1:r$ . Dann kann (15) als das erste Glied dieser Reihe betrachtet werden. Sommerfeld untersuchte zuerst den Fall, daß die ersten zwei Glieder der Reihe beibehalten werden, was uns die zweite Annäherung liefert. Er setzte

$$P = -\frac{e^2}{r} \left(1 - \frac{c_1}{r^2}\right) \dots \dots \dots (15a)$$

Darauf ging er zur dritten Annäherung über, indem er setzte

$$P = -\frac{e^2}{r} \left(1 - \frac{c_1}{r^2} - \frac{c_2}{r^3}\right) \dots \dots \dots (15b)$$

Hier sind  $c_1$  und  $c_2$  konstante Größen, die von  $r$  unabhängig sind. Es ist im höchsten Grade bemerkenswert, daß die Formel (15a) zu dem Term von der Form (14a) und die Formel (15b) gerade zum Term von der Gestalt (14b) geführt hat. Auf diese Weise

erhielten die von Rydberg und Ritz empirisch aufgestellten Terme ihre theoretische Begründung. Ferner hat Sommerfeld gezeigt, daß bei einer fortgesetzten Erweiterung seine Theorie zu dem in Formel (11 a) des dritten Kapitels angeführten allgemeinen Ausdruck des Terms führt. Die Theorie von Sommerfeld ist von J. Weinacht, van Urk (1923), E. Fues (1922), G. Wentzel (1923) und W. Thomas (1924) weiter entwickelt worden. E. Schrödinger (1921) hatte einen anderen Weg eingeschlagen. Er richtete seine Aufmerksamkeit auf den Umstand, daß die Bahn des äußeren Elektrons nicht als Ganzes außerhalb des übrigen Atomteiles zu liegen braucht, sondern tief in das Gebiet einzudringen vermag, wo sich die Bahnen der anderen Elektronen befinden. Die Mehrzahl der angeführten Arbeiten bezieht sich auf den Fall der Alkalien, besonders auf das Natrium.

**§ 4. Innere Quantenzahlen. Einige weitere Fragen.** I. Innere Quantenzahlen. In § 2 dieses Kapitels haben wir die Dubletts und Tripletts kennengelernt. Mit ihnen hat sich insbesondere Sommerfeld befaßt, der, um sie in ein System zu bringen, den Begriff der inneren Quantenzahlen, die den vielfachen Termen  $m p_i$ ,  $m d_i$  usw. entsprechen, einführte. Vor allem behauptet er, daß, wenn der Term  $m p$  vielfach ist, es auch die Terme  $m d$  und  $m f$  sind. Er nennt dies die Regel der Permanenz der Multiplizitäten und beweist ausführlich, daß diese Regel sich nicht nur für die Terme  $m d$ , sondern auch für die  $m f$  bestätigt. Ein besonderes Interesse bieten vor allem die Dubletts und Tripletts der ersten Nebenserie, die wir, siehe (11) und (11 a), als zusammengesetzte bezeichnet haben. Die Formel dieser Serie ist  $(2 p) - (m d)$ , im Falle der Multiplizität der Terme aber  $(2 p_i) - (m d_j)$ . Für die Dubletts  $p$  und  $d$  haben wir die Werte  $p_1, p_2, d_1, d_2$ , woraus folgt, daß ein zusammengesetztes Dublett aus vier Linien bestehen müßte. Jedoch zeigt (11), daß es nur drei Linien besitzt, daß die Linie

$$\nu = (2 p_2) - (m d_1) \dots \dots \dots (16)$$

fehlt. Im Tripletts haben wir die Buchstaben  $p_1, p_2, p_3$  und  $d_1, d_2, d_3$ , so daß ein zusammengesetztes Tripletts neun Linien enthalten müßte, während uns (12) zeigt, daß nur sechs vorhanden sind. Es fehlen die Linien

$$\nu = (2 p_2) - (m d_1), \quad (2 p_3) - (m d_1), \quad (2 p_3) - (m d_2) \quad (16 a)$$

Dieses Fehlen von bestimmten Kombinationslinien brachte Sommerfeld auf den Gedanken, daß in einem solchen Falle ein Auswahlprinzip von besonderer Art vorhanden sein müsse, das einige bestimmte Kombinationen verbietet. Äußerlich zeigen die Formeln (11) und (11 a) der

möglichen, sowie die Formeln (16) und (16 a) der verbotenen Kombinationen ganz deutlich, daß solche Kombinationen möglich sind, für die

$$i \ll j \dots \dots \dots (16 b)$$

ist, verboten aber solche mit

$$i > j \dots \dots \dots (16 c)$$

Dubletts und Tripletts ergeben untereinander niemals Kombinationen, siehe § 2, XIII. Es ist kein Zweifel möglich, daß diese Betrachtungen bezüglich der ersten Nebenserie sich gleicherweise auf die Bergmannserie (3*d*)—(*m f*), siehe (6), beziehen. Sommerfeld hat dies gezeigt, indem er sich auf die Beobachtungen von F. A. Saunders (1920, Ba, Bogenspektrum), K. W. Meissner (1920, Cs) und S. Popow (1914, Ba, Funkenspektrum) stützte.

Wir unterlassen hier die Betrachtung der Frage nach dem Entstehen der Multiplizität der Terme, welche die Buchstaben *p*, *d* und *f* enthalten. Wir bemerken vorläufig nur, daß D. S. Roshdestwenski (1920) und A. Sommerfeld unabhängig voneinander die Hypothese aufgestellt haben, daß die Dubletts und Tripletts durch ein inneres Magnetfeld hervorgerufen werden. J. A. Krutkoff hat diese Frage theoretisch untersucht.

Das Auswahlprinzip, mit dem wir uns bis jetzt beschäftigt haben, bezieht sich auf die azimutale Quantenzahl *k*. In der Anwendung auf die Serienformeln besagt es, daß in den zwei Termen dieser Formeln benachbarte Buchstaben der Reihe *s*, *p*, *d*, *f*, *g*, *h* stehen müssen. Es ist klar, daß dieses Prinzip das Fehlen von Kombinationen (16) und (16 a), d. h. die durch die Formeln (16 b) und (16 c) zum Ausdruck gebrachte Regel, nicht erklären kann. Sommerfeld ist der Meinung, daß zur Formulierung eines neuen Auswahlprinzips die Buchstaben *p*, *d* usw. mit einer besonderen Art von Quantenzahlen, die er als innere bezeichnet, in Verbindung gebracht werden müssen. Wir wollen sie mit *k<sub>i</sub>* bezeichnen, wo der Buchstabe *i*, wie in verschiedenen Teilen der Physik (innere latente Verdampfungswärme *q<sub>i</sub>*, 3. Bd.), an das Wort „innere“ erinnern soll. Diese inneren Quantenzahlen *k<sub>i</sub>* stellt Sommerfeld rein formell auf folgende Weise fest. Es ist in den Dubletts

$$\left. \begin{array}{l} \text{für } p_1 \dots k_i = 2, \\ \text{für } p_2 \dots k_i = 1, \end{array} \right\} \left| \begin{array}{l} d_1 \dots k_i = 3, \\ d_2 \dots k_i = 2, \end{array} \right. \left. \left| \begin{array}{l} f_1 \dots k_i = 4, \\ f_2 \dots k_i = 3, \end{array} \right. \right\} \cdot (17)$$

in den Tripletts

$$\left. \begin{array}{l} \text{für } p_1 \dots k_i = 2, \\ \text{für } p_2 \dots k_i = 1, \\ \text{für } p_3 \dots k_i = 0, \end{array} \right\} \left| \begin{array}{l} d_1 \dots k_i = 3, \\ d_2 \dots k_i = 2, \\ d_3 \dots k_i = 1, \end{array} \right. \left. \left| \begin{array}{l} f_1 \dots k_i = 4, \\ f_2 \dots k_i = 3, \\ f_3 \dots k_i = 2, \end{array} \right. \right\} (17 a)$$

Azim. Quantenzahl *k* = 2, *k* = 3, *k* = 4.

Für Terme, die  $s$  enthalten, nimmt Sommerfeld an:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Innere Quantenzahl für } s \dots\dots\dots k_i = 1, \\ \text{Wir wissen, daß die azimutale Quantenzahl } k = 1 \text{ ist.} \end{array} \right\} \quad (17 \text{ b})$$

Somit ist die innere Quantenzahl für  $s$ ,  $p_1$ ,  $d_1$ ,  $f_1$  gleich der azimutalen und nimmt darauf mit Zunahme der Zahl  $i$  in den Symbolen  $p_i$ ,  $d_i$  und  $f_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) um Eins ab. In Dubletts und Triplets entsprechen gleichen  $p_i$ ,  $d_i$ ,  $f_i$  ( $i = 1, 2$ ) gleiche innere Quantenzahlen  $k_i$ . Für die azimutale Quantenzahl  $k$  verlangt das Auswahlprinzip, daß es sich nur um  $+1$  oder  $-1$  ändere. Für die innere Quantenzahl faßt Sommerfeld seine Formulierung etwas weiter: in den zwei Termen der Spektralformel einer beliebigen Dublett- oder Triplettlinie müssen Buchstabensymbole stehen, die den inneren Quantenzahlen  $k_i$  und  $k_j$ , deren Differenz nur  $+1$ ,  $-1$  oder  $0$  betragen kann, entsprechen.

$$k_j - k_i = +1, 0, -1 \dots\dots\dots (17 \text{ c})$$

Dem fügt Sommerfeld noch eine Regel für die relative Intensität der Linien eines Dubletts oder eines Triplets bei: als die intensivste erscheint die Linie, bei der die Differenz zwischen den inneren Quantenzahlen  $k_i$  in den zwei Termen gleich ist der Differenz der azimutalen Quantenzahlen  $k$ ; die Helligkeit ist um so geringer, je mehr die beiden Differenzen voneinander abweichen. Für die Dubletts bestätigt sich dies neue Prinzip in den Formeln (11), (16) und (17). Für die drei Linien (11) haben wir [ $k_i$  beziehen wir auf den ersten,  $k'_i$  auf den zweiten Term; die Symbole ( $p_1$ ) usw. bezeichnen die inneren Quantenzahlen gemäß (17) und (17 a)]

$$\begin{aligned} k'_i - k_i = (d_1) - (p_1) &= 3 - 2 = +1, & (d_2) - (p_1) &= 2 - 2 = 0, \\ & & (d_2) - (p_2) &= +1. \end{aligned}$$

Für die Linie (16) ist  $(d_1) - (p_2) = 3 - 1 = 2$ , was nicht gestattet ist, siehe (17 c). Die Differenz der azimutalen Quantenzahlen (zwischen  $d$  und  $p$ ), siehe (17 b) letzte Zeile, beträgt  $3 - 2 = +1$ . Daher sind von den drei Linien eines zusammengesetzten Dubletts die erste und die dritte intensiv, die zweite aber schwächer.

Sommerfeld wendet das Auswahlprinzip und die Regel von der Intensität auch auf die Dubletts der Haupt- und der zweiten Nebenserie an. In der Hauptserie haben wir die Dubletts

$$(1, s) - (m p_1) \quad \text{und} \quad (1, s) - (m p_2).$$

Die Veränderung der inneren Quantenzahl ist  $(p_1) - (s) = 2 - 1 = 1$  und  $(p_2) - (s) = 1 - 1 = 0$ .

Beide Linien sind möglich. Die Differenz der azimutalen Quantenzahlen beträgt  $2 - 1 = 1$ , und es ist daher die erste Linie heller

als die zweite. Für die gelbe Linie des Natriums ist die erste Linie  $D_2$ , die zweite  $D_1$ , und in der Tat ist  $D_2$  etwa zweimal heller als  $D_1$ .

Man überzeugt sich leicht, daß die sechs Linien (11 a) eines zusammengesetzten Triplets dem neuen Auswahlprinzip genügen, die drei Linien (16 a) dagegen ihm widersprechen. Die empirisch festgesetzte relative Helligkeit stimmt ebenfalls mit der obigen Regel überein. Sommerfeld wendet das Prinzip und die Regel auch auf solche Kombinationen zwischen einzelnen und dreifachen Termen an, die in der Hauptserie und in der zweiten Nebenserie möglich sind. Indem Sommerfeld die Buchstabengrößen der einzelnen Terme mit  $S$ ,  $P$ ,  $D$  bezeichnet, bringt er sie in Zusammenhang mit folgenden inneren Quantenzahlen

$$k_i = \begin{array}{ccc} S & P & D \\ 0 & 1 & 2 \end{array} \} \dots \dots \dots (17 d)$$

Er findet eine völlige Übereinstimmung des Prinzips und der Regel mit den empirisch festgestellten Tatsachen. Das gleiche bezieht sich auch auf einige andere Kombinationen, doch gehen wir auf weitere Einzelheiten nicht ein.

A. Landé (1921) hat die Frage nach den inneren Quantenzahlen einer theoretischen Untersuchung unterworfen. Er findet, daß bei jedem Zustand des Atoms die innere Quantenzahl, multipliziert mit  $h : 2\pi$  ( $h$  ist die Plancksche Konstante), dem Gesamtmoment der Bewegungsgröße des ganzen Atoms in dem betreffenden Zustand gleich ist. Zu dem gleichen Resultat gelangt auch Heisenberg. Damit erklärt sich die physikalische Bedeutung der inneren Quantenzahlen und ihre Analogie mit den zuerst von Bohr eingeführten Quantenzahlen. Die Theorie von Landé führt zu dem Ergebnis, daß die Differenz der inneren Quantenzahlen  $k_i$  und  $k_j$ , siehe (17 c), den Wert Null nicht besitzen kann, den Sommerfeld zuläßt. Doch haben die Zahlengrößen (17), (17 a) und (17 d), die Sommerfeld den inneren Quantenzahlen zumißt, nur relative Bedeutung, und daher kann, wie er zeigt, der nach der Theorie von Landé unzulässige Übergang  $k_i - k_j = 0$  zur Bestimmung des wahren (absoluten) Zahlenwertes der inneren Quantenzahlen dienen. In einer neuen umfangreichen Arbeit wendet Sommerfeld (1923) seine Lehre von den inneren Quantenzahlen auf die Spektren des Mangans und des Chroms an, die (1922) M. A. Catalán im Laboratorium von A. Fowler untersucht hat. Catalán fand, daß in der ersten Nebenserie des Manganspektrums das zusammengesetzte Triplet (11 a) der Alkalien, das aus sechs Linien besteht, durch neun Linien ersetzt wird, deren Gesamtheit er als Multiplett bezeichnet. Dies zeigt, daß wir hier Kombinationen zwischen dem dreifachen  $p$ -Term ( $p_{1-3}$ ) und dem fünf-fachen  $d$ -Term ( $d_{1-5}$ ) vor uns haben. Für die  $s$ - und  $p$ -Terme behält Sommerfeld auch hier die in (17 a) und (17 b) gegebenen inneren



Quantenzahlen bei. Für den fünffachen  $d$ -Term nimmt er aber die Zahlen 3, 2, 1, 0 und  $-1$ , wobei die negative Zahl verschwindet, wenn zu allen Zahlen gemeinsame Summanden, die noch unbekannt sind, zuzugediert werden. Im Chromspektrum gelang es Sommerfeld, die absoluten Werte der inneren Quantenzahlen zu bestimmen, indem er sich auf die von Landé gegebene Formulierung des Auswahlprinzips (Unmöglichkeit von  $k_j - k_i = 0$ ) stützte. Es zeigte sich, daß für Chrom die inneren Quantenzahlen 4, 3, 2, 1, 0 sind. Wir können nicht auf die weitere Darstellung dieser umfangreichen Arbeit von Sommerfeld eingehen. Zum Schluß derselben bringt er, von der Landéschen Theorie ausgehend, Gedanken über den Zusammenhang zwischen den inneren Quantenzahlen und der Zahl der Magnetonen (Kap. 4, § 3) im Atom.

II. Das Heliumspektrum. Eine volle Übersicht der Spektrallinien des Heliums findet man in der Schrift von F. A. Saunders (1919) und im Buche von F. Paschen und R. Götze (siehe Literatur zu § 1). Das Funkenspektrum des Heliums ist eben das  $\text{He}^+$ -Spektrum, dessen Serien durch die Bohrsche Formel, wo statt  $R(R\infty)$  die Zahl  $R(\text{He})$  steht, siehe (7), (8) und (8a) des dritten Kapitels, ausgedrückt werden. Das Bogenspektrum des nicht ionisierten Heliums besteht gewissermaßen aus zwei Spektren, zwischen deren Linien keine Kombinationen vorkommen und auch unmöglich sind, denn diese beiden Spektren werden von zwei Abarten (aber nicht Isotopen) des Heliums ausgesandt, die wir, siehe Kap. 4, § 2, IV, als Parhelium und Orthohelium bezeichneten. Aller Wahrscheinlichkeit nach unterscheiden sie sich durch die relative Lage der Bahnen ihrer zwei Elektronen. Damit erklärt sich die Unmöglichkeit von Kombinationslinien aus Termen, die diesen zwei Spektren zugehören. Das Spektrum des Parheliums besteht aus einzelnen Linien, in deren Termen man die Buchstaben  $S, P, D, F$  schreibt. Das Spektrum des Orthoheliums ist aus Dubletts zusammengesetzt, die noch dazu sehr schmal sind ( $2p_3 = 29\,222,85$ ,  $2p_1 = 29\,223,87$ ). In der Hauptserie des Parheliums ( $2S$ ) — ( $mP$ ) sind die Linien bis zu  $m = 20$  bekannt; in der zweiten Nebenserie ( $2P$ ) — ( $mS$ ) bis zu  $m = 20$  und in der ersten Nebenserie ( $2P$ ) — ( $mD$ ) bis zu  $m = 14$ . Von der Bergmannserie ( $3D$ ) — ( $mF$ ) sind bekannt die zwei Linien  $m = 4$  und  $m = 5$ . Außerdem führt Paschen noch Linien von ( $2P$ ) — ( $mP$ ), ( $2S$ ) — ( $mS$ ) und ( $2S$ ) — ( $mD$ ) an, die dem Auswahlprinzip nicht genügen. Paschen führt im Orthoheliumspektrum nur die Terme an, die der Zwiefachheit des Buchstabens  $p$  ( $p_1$  und  $p_2$ ) entsprechen. Für  $d$  ist die Differenz zwischen  $3d_1$  und  $3d_2$  verschwindend klein, so daß die zusammengesetzten Dubletts in der ersten Nebenserie nicht als drei Linien beobachtet werden können. Die zwei Linien der Bergmannserie erscheinen natürlich einzeln.

III. Die linienreichen Spektren des Wasserstoffs und des Heliums. Außer dem Spektrum, das von Atomen des dissoziierten Wasserstoffs  $H$  ausgesandt wird und den Formeln von Balmer und Bohr genügt, existiert noch ein linienreiches Wasserstoffspektrum, das aus einer sehr großen Zahl von Linien besteht. Dieses Spektrum muß man als eine Abart der Bandenspektren betrachten, über die schon im zweiten Band berichtet wurde und auf die wir noch zurückkommen werden. Das linienreiche Wasserstoffspektrum weist allerdings keine solche Liniengruppierung auf, die auf der einen Seite eine scharfe Grenze ergibt und auf der anderen eine allmähliche Abnahme der Helligkeit zeigt, wie sie für die richtigen Bandenspektren so charakteristisch ist. Doch sind unter seinen Linien, wie Fulcher (1912) und Croze (1914) gezeigt haben, auch Gruppen von solchen vorhanden, die den Gesetzen von Deslandres (Kap. 7) gehorchen. Die Untersuchungen von E. Gehrcke (1912) lassen keinen Zweifel, daß das linienreiche Spektrum vom  $H_2$ -Molekül des Wasserstoffs ausgesandt wird. Es wird beobachtet in der Geisslerschen Röhre bei Potentialdifferenzen, die kleiner sind, als die zum Erscheinen der Balmerreihe nötigen.

Es sei bemerkt, daß Wasserstoff auch ein kontinuierliches Spektrum besitzt, das an der Grenze der Balmerreihe beginnt. Man fand es zuerst in einigen Sternspektren und darauf entdeckte und untersuchte es Stark (1917) in Röhren, in denen Kanalstrahlen (fünfter Band) entstehen. Auf die Theorie dieses Spektrums werden wir in § 5 zurückkommen.

Das linienreiche Heliumspektrum ist von E. Goldstein (1913) und Curtis (1914) entdeckt worden. A. Fowler (1915) hat es erforscht. Dieses Spektrum steht dem Aussehen nach den Bandenspektren etwas näher als das linienreiche Wasserstoffspektrum. Es enthält Liniengruppen, die an Banden mit mehr oder weniger scharfen Rändern erinnern. A. Sommerfeld (A. u. S., vierte Auflage, S. 739, 1924) schreibt dieses Spektrum einer wenn auch nur kurzfristigen Bildung eines Heliummoleküls  $He_2$  zu, unter Einwirkung eines stark erregenden elektrischen Feldes, das eines der Elektronen auf eine vom Kern weit entfernte Bahn hinüberwirft. Ein solches erregtes Atom besteht aus einem Elektron, das um den Rest des Atoms, dessen ganze Ladung  $+e$  beträgt, kreist; es gleicht dem Wasserstoffatom und kann wie dieses mit einem gleichen anderen Atom ein  $He_2$ -Molekül bilden. Damit stimmt überein, daß das linienreiche Wasserstoffspektrum weniger Erregung braucht als die Balmerreihe, dagegen das linienreiche Heliumspektrum mehr als das gewöhnliche Spektrum dieses Gases.

IV. Einige Spektren von ionisierten Elementen. Das Spektrum eines nicht ionisierten (neutralen) Atoms entsteht, wenn eines der Elektronen der äußeren Schale, aus seiner normalen Bahn auf eine vom Kern weiter entfernte geschleudert, zu der normalen Bahn zurück-

kehrt. Ein ionisiertes Atom sendet ein Spektrum aus, wenn eines oder mehrere Elektronen der äußeren Schale ganz aus dem Atom herausgeschleudert sind und eines von den in der Schale verbliebenen Elektronen zu seiner normalen Bahn zurückkehrt. Für Wasserstoff ist nur der erste Fall möglich. Für Helium haben wir beide Fälle bereits betrachtet.

Wie wir sahen (§ 3, I), entspricht allgemein das Bogenspektrum dem ersten Falle, das Funkenspektrum dem zweiten. Die Ionisation kann einfach, doppelt, dreifach usw. sein, je nach der Zahl der Elektronen, die aus dem Bereich des Atoms völlig herausgeschleudert sind. Der auf das Elektron, dessen Fallen Strahlenemission bedingt, einwirkende Atomrest ist offenbar gleich  $+2e$  bei einer einfachen,  $+3e$  bei einer doppelten,  $+4e$  bei einer dreifachen Ionisation usw. In den Zählern der Terme haben wir  $R$ , wenn das Atom nicht ionisiert ist,  $4R$  im Falle der einfachen ( $\text{He}^+$ ),  $9R$  im Falle der doppelten,  $16R$  im Falle der dreifachen Ionisation usw. Jedem Ionisationsgrad entspricht ein eigenes Spektrum. Wir haben sie bis jetzt durch Pluszeichen kenntlich gemacht, z. B.  $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{++}$  usw. Jetzt ist es üblich, die Nummer des Spektrums mit römischen Zahlen zu bezeichnen,  $M\text{I}$ ,  $M\text{II}$ ,  $M\text{III}$  usw., wo  $M$  das chemische Zeichen des Elementes ist, z. B.  $\text{He I}$ ,  $\text{He II}(\text{He}^+)$ ,  $\text{Li I}$ ,  $\text{Li II}(\text{Li}^+)$ ,  $\text{Li III}(\text{Li}^{++})$  usw. Somit bezieht sich die Zahl I auf ein nicht erregtes Atom und das Funkenspektrum allgemein auf die Spektren von der Type  $M\text{II}$ . Die Zahl I wird meist weggelassen. Besonderes Interesse bieten die Spektren der Type  $M\text{III}(M^{++})$  der doppeltionisierten Elemente, doch sind solche noch wenig bekannt. Es wäre sehr wichtig, das Spektrum  $\text{Li III}(\text{Li}^{++})$  zu erhalten, das dem Wasserstoffspektrum sehr ähnlich sein müßte, nur daß im Zähler der Terme, statt  $R$ ,  $9R$  stehen müßte.

F. Paschen gelang es 1923, die Spektren  $\text{Al II}(\text{Al}^+)$  und  $\text{Al II}(\text{Al}^{++})$  zu beobachten. Er bediente sich einer Röhre mit einer zylindrischen Kathode, die sich im Helium befand. Im Kathodenleuchten, das im Innern des Zylinders beim Durchgang von Gleichstrom auftritt, fand Paschen, außer den Spektren von  $\text{He I}$  und  $\text{He II}$ , auch das  $\text{Al II}$ -Spektrum, bei einer starken Funkenentladung auch das  $\text{Al III}$ -Spektrum. Ersteres enthält zahlreiche Triplets. Man kann sagen, daß der Atomkern des Aluminiums, der die Ladung  $+13e$  (die Ordnungszahl  $Z$  des Aluminiums ist 13) besitzt, nacheinander das 11te, 12te und 13te Elektron anzieht, wenn  $\text{Al III}$ -,  $\text{Al II}$ - und  $\text{Al I}$ -Spektren ausgesandt werden. Paschen analysierte die  $\text{Al II}$ - und  $\text{Al III}$ -Spektren sehr genau. Wir begnügen uns mit einigen wenigen Hinweisen. Unter anderem vergleicht Paschen die Spektren  $\text{Al III}(Z=13)$ ,  $\text{Mg II}(Z=12)$  und  $\text{Na I}(Z=11)$  mit dem Wasserstoffspektrum. Die Terme dieser Spektren entsprechen den stationären Energieniveaus, die nach Bohr vorkommen müssen, wenn der Kern mit der Ladung  $13e$ ,  $12e$  und  $11e$  das elfte Elektron

eingängt. Die Zahlengrößen der Terme stimmen in befriedigender Weise mit der Bohrschen Theorie überein. Das eingefangene Elektron strebt, wie es auch nach der Tabelle auf S. 115 der Fall sein muß, der stationären Bahn  $3_1(3s)$  zu. Paschen gibt die Zahlenwerte für alle Terme in den Serienformeln des Al III-Spektrums. Er findet in diesem Spektrum folgende Serien: zweite Nebenserien, siehe (12a),  $3 p_i - m s (i = 1, 2)$ ,  $4 p_i - m s$ ; Hauptserien, siehe (12),  $3 s - m p_i$ ,  $4 s - m p_i$ ; erste Nebenserien  $3 p_i - m d_i (i = 1, 2)$ ,  $4 p_i - m d_i$  (bis zu  $m = 8$ ),  $5 p_i - m d_i$  (bis zu  $m = 8$ ); Bergmannsérien, siehe (12d),  $3 d_i - m f_i (i = 1, 2)$ ,  $4 d_i - m f_i$ ,  $5 d_i - m f_i$  und noch die Serien  $4 f_i - m d_i$ ,  $5 f_i - m d_i$ ; dritte Nebenserien  $4 f_i - m g$ ,  $5 f_i - m g$  und eine vierte Nebenserie  $5 g - m h$ ; außerdem noch fünf Kombinationsserien. Wir haben diese Übersicht angeführt, um zu zeigen, wie vollständig die Arbeit von Paschen ist. In ihrem zweiten Teil beschreibt der Autor ausführlich das Al II-Spektrum. Auch hier führt er Terme an, gibt Formeln für die entdeckten Triplettserien und vergleicht das Spektrum von Al II mit dem von Mg I und dem Wasserstoffspektrum. Es fanden sich einzelne Linien, doch konnten keine Serien aus solchen Linien festgestellt werden. Zum Schluß seiner Schrift teilt Paschen mit, daß geringe Chlorspuren, dem He beigemischt, 4 Tripletts ergeben; davon sind zwei einfach ( $p_i s$ ) und zwei zusammengesetzt ( $p_i d_j$ ); er schreibt sie dem Cl III-Spektrum zu. Die inneren Quantenzahlen sind hier dieselben, wie bei Cr I, siehe diesen Paragraph, II.

A. Fowler (1923) entdeckte das Spektrum des dreifach ionisierten Siliciums, Si IV ( $Si^{+++}$ ). Er zeigt zuerst, daß die Linienreihe des Siliciums, die Lockyer in Sternenspektren fand, dem Si I, Si II, Si III und Si IV angehören muß. Auf künstlichem Wege erhielt er das Si IV-Spektrum zwischen Siliciumelektroden unter verschiedenen Bedingungen. Dieses Spektrum muß analog dem Na I-, Mg II- und Al III-Spektrum sein (Hinzufügen eines elften Elektrons) und aus Dubletts bestehen. Wir führen nur einige Zahlen an:

	$3 s$	$3 p_1$	$3 d$	$4 f$
Na I . . . . .	41 449,0	24 475,7	12 276,2	6860,4
Si IV . . . . .	22 757,3	18 273,6	12 731,6	6870,2

Die Differenz zwischen den Wellenzahlen  $\nu$  der Dubletts ( $p_1, p_2$ ) für Na I (17,18) Mg II (91,55), Al III (238) und Mg IV (460) kann durch die empirische Formel

$$\Delta \nu = 7,5 + 36,9 (n - 0,492)^2,$$

ausgedrückt werden, wo  $n$  die Nummer des Elementes in der angegebenen Reihe ist ( $n = 1$  für Na I,  $n = 4$  für Si IV).

In einer neuen Arbeit berichtet Fowler (1924) über ein von ihm gefundenes Spektrum des ionisierten Kohlenstoffs CII ( $C^+$ ). Dieses Spektrum besteht aus Dubletts. Es muß analog dem Spektrum des nicht ionisierten Bors sein, das noch unbekannt ist, aber, wie auch die Spektren der anderen Elemente der dritten Gruppe des periodischen Systems, wahrscheinlich aus Dubletts besteht. Fowler führt auch hier Zahlenwerte für die Terme an und eine Reihe von Serienformeln: zweite Nebenserie, erste Nebenserie und die Bergmannserie. Das Elektron, das ein CII-Spektrum erzeugt, bewegt sich auf der Bahn  $2_2$  ( $2p$ ), siehe Tabelle auf S. 115. Einige Linien dieses Spektrums wurden schon von Simeon (1922, 1923), Millikan (1921) und Hutchinson (1923) beobachtet.

**§ 5. Das kontinuierliche Spektrum der Gase. Die Elektronenaffinität. Das Absorptionsspektrum in Gasen.** I. Das kontinuierliche Spektrum der Gase. Strahlen aussendende Gase ergeben außer den Linienspektren, die wir bis jetzt betrachtet haben, gleichzeitig auch Banden, die ganz den Charakter der von uns als kontinuierliche bezeichneten Spektren besitzen. Sie beginnen dort, wo der Schwanz der einen der Serien endet und erstrecken sich nach der Seite der abnehmenden Wellenlängen. Ein solches kontinuierliches Spektrum ist zuerst von R. W. Wood in Natriumdämpfen bemerkt worden, wo es an der Stelle beginnt, wo die Hauptserie endet. Dieses und ähnliche Spektren sind von J. Holtmark (1919) in Dämpfen von Natrium und Kalium untersucht worden. Kontinuierliche Banden findet man auch in einigen Sternspektren. J. Hartmann (1917) hat sie untersucht; zweifellos gehören sie dem Wasserstoffatom an. Das in § 4, III erwähnte, von J. Stark (1917) entdeckte kontinuierliche Wasserstoffspektrum beginnt am Ende der Balmerreihe ( $3600 \text{ \AA}$ ) und erstreckt sich bis zu  $2000 \text{ \AA}$  mit einem Helligkeitsmaximum bei  $2500 \text{ \AA}$ . Es ist offenbar identisch mit den in den Sternspektren gefundenen. W. Steubing (1921) fand im Spektrum der Jod dämpfe eine kontinuierliche Bande. Über andere, diesem Spektrum gewidmete Arbeiten werden wir etwas weiter unten berichten.

Die Herkunft der kontinuierlichen Teile in Spektren von Gasen erklärte Sommerfeld (1916) folgendermaßen. Das Linienspektrum, z. B. das des Wasserstoffs und des Natriums, entsteht, wie wir schon wissen, wenn das wertige Elektron, auf eine von seinen möglichen Bahnen geschleudert, zu seiner normalen, stabilen Bahn zurückkehrt, z. B. im Wasserstoffatom zur Bahn  $1_1$ , im Natriumatom zu  $3_1$  ( $3s$ ). Die bei einer solchen Rückkehr vom Atom verlorene Energie wandelt sich in ein Quantum Strahlungsenergie um. Für Wasserstoff erhält man dabei eine ultraviolette Serie, siehe (6 a) des dritten Kapitels, deren Grenze bei  $\lambda = 911,75 \text{ \AA}$  liegt. Der dieser Grenze entsprechende Term ist numerisch

gleich der Rydbergkonstante  $R$ . Kehrt das Elektron zur Bahn  $2_1$  zurück, so ergibt sich die Balmerreihe, deren Grenze durch den Strahl  $\lambda = 3647,0 \text{ \AA}$  mit dem Term  $R:4$  bestimmt wird.

Bezeichnet man für ein beliebiges Element mit  $J_1$  und  $J_2$  die Energien vor und nach dem Fallen des Elektrons von einer Bahn auf eine andere, und wählt man für die Schwingungsfrequenz des entstehenden Strahles die frühere Bezeichnung  $\nu$ , so hat man

$$h\nu = J_1 - J_2 \dots \dots \dots (18)$$

Hier können  $J_1$  und  $J_2$  nur bestimmte Zahlenwerte haben, deren Kombinationen das Linienspektrum des gegebenen Elementes bestimmen. Es sei bemerkt, daß  $J_1$  und  $J_2$  natürlich nicht den ganzen Energievorrat des Atoms bezeichnen, sondern nur den Teil, der auf das wandernde Elektron entfällt, d. h. dessen kinetische Energie und seinen Anteil an der potentiellen. Entsprechend der von uns gewählten Bezeichnung sind  $J_1$  und  $J_2$  negative Größen, siehe z. B. (26) und (26 a) des dritten Kapitels, wobei dem absoluten Werte nach  $J_2$  größer ist als  $J_1$ . Bezeichnet man mit  $\bar{\nu}$  die der Grenze der gegebenen Serie entsprechende Frequenz, so ist  $J_1 = 0$  und

$$J_2 = -h\bar{\nu} \dots \dots \dots (18a)$$

Man erhält dieselbe Grenzlinie der Serie, wenn das Elektron, das sich außerhalb des ionisierten Atoms befindet, sich dem letzteren nähert und, der Anziehung durch den Kern unterliegend, auf die Bahn fällt, auf die sich die Energie  $J_2$  bezieht. Denken wir uns aber, das Elektron gelange an die äußere „Grenze“ des Atoms und es besitze eine gewisse Geschwindigkeit  $v$  und folglich eine kinetische Energie  $\frac{1}{2}mv^2$ . In diesem Falle ist die Anfangsenergie  $J_1$  nicht gleich Null und man erhält die verlorene Energie, wenn man (18 a) und  $J_1 = \frac{1}{2}mv^2$  in (18) einsetzt. Bezeichnen wir mit  $\nu'$  die Frequenz des Strahles, der beim Einfangen eines solchen Elektrons durch das Atom ausgesandt wird. Die verlorene Energie muß  $h\nu'$  betragen. Jetzt ergibt (18) nach Division aller Glieder durch  $h$ ,

$$\nu' = \bar{\nu} + \frac{1}{2h}mv^2 \dots \dots \dots (18b)$$

Da die Geschwindigkeit  $v$  keinerlei Quantenbedingungen unterliegt, so kann sie alle möglichen Werte, von Null angefangen, besitzen. Daraus folgt, daß auch  $\nu'$  alle Werte von  $\bar{\nu}$  ab haben kann, und damit erklärt sich das Entstehen des kontinuierlichen Spektrums, das sich dem Ende der Serie anschließt. Die Verteilung der Intensität der Strahlungsenergie auf dem Spektrum hängt offenbar davon ab, wie oft die verschiedenen Geschwindigkeiten  $v$  unter den Elektronen vorkommen, die zufällig an die Grenze des Atoms gelangen. Wie wir sahen, hat das kontinuierliche Spektrum des Wasserstoffs, das

an der Grenze der Balmerreihe beginnt, sein Intensitätsmaximum nicht an der Grenze selbst, sondern in bedeutender Entfernung von ihr.

Diese Erklärung kann sich auf die kontinuierlichen Teile des Wasserstoff- und des Natriumspektrums beziehen. Es ist jedoch auch ein anderer Fall des Auftretens von solchen kontinuierlichen Teilen möglich, dessen Verwirklichung man in den Spektren der Haloide, die der siebenten Gruppe der Elemente im periodischen System angehören und den Edelgasen vorhergehen, erwarten kann. In den Atomen der Haloide befinden sich in der äußeren Schale sieben Elektronen, und wir haben im vierten Kapitel, § 2, V gesehen, daß die Haloide bestrebt sind, den Aufbau des äußeren Ringes durch Hinzufügung eines achten Elektrons zu vollenden. In der Tabelle auf S. 115 sind die Haloide nicht angeführt, doch da sie vor den Edelgasen Ne, A, Kr und X stehen, so ist es klar, daß das ihnen fehlende achte Elektron auf der Bahn  $n_2(np)$  Platz finden muß, wo für F, Cl, Br und J die Hauptquantenzahl  $n$  (die Ordnungszahl der Schale) entsprechend 2, 3, 4 und 5 beträgt. Natürlich läßt sich auch auf diesen Fall die Formel (18 b) anwenden, wo  $\nu$  annähernd gleich der Frequenz eines Strahles ist, den das neutrale Haloidatom aussendet, wenn eines von den sieben Elektronen der äußeren Schale von der Grenze des Atoms zu seiner normalen Bahn  $n_2$  zurückkehrt. Wir haben „annähernd“ gesagt, denn das siebente Elektron kehrt zu seiner Bahn zurück, wenn die äußere Schale sechs Elektronen enthält, während das achte sich dem Atom zugesellt, wenn in dieser Schale bereits sieben Elektronen vorhanden sind, so daß die Werte der potentiellen Energie nicht ganz gleich sein werden. Wenden wir Formel (18 b) auf den betrachteten Fall an, wo ein achtes Elektron sich den sieben Elektronen der äußeren Schale im Haloidatom zugesellt, so sehen wir, daß man im Falle, daß das achte Elektron an der Atomgrenze die Geschwindigkeit  $v = 0$  besitzt, einen Strahl erhält, der fast identisch ist mit dem Strahl, der der Grenze der Serie entspricht. Doch kann  $v$  alle möglichen Werte haben, und daher müssen wir auch in diesem Falle ein an der Seriegrenze beginnendes kontinuierliches Spektrum erhalten. Etwas weiter oben haben wir das von Steubing entdeckte kontinuierliche Spektrum der Joddämpfe erwähnt. J. Franck (1921) gab die soeben dargelegte Erklärung für das Entstehen dieses Spektrums. Für Jod ist, siehe Tabelle auf S. 115,  $n = 5$ , und die Bahn, auf welche das achte Elektron fällt, wird durch das Zeichen  $5_2(5p)$  bestimmt.

II. Die Elektronenaffinität. In der Chemie spricht man von der Affinität zwischen Elementen als einem Maß für ihr Bestreben, sich chemisch zu vereinigen. W. Kossel (1916) hat in einer umfangreichen Arbeit als erster (oder als einer der ersten) diesen Terminus auf das Bestreben eines neutralen Atoms, sich ein Elektron zuzugesellen und auf diese Weise als negativ elektrisiert zu erscheinen, angewandt. Ein

solches Zugesellen stellt gewissermaßen eine umgekehrte Ionisation dar, wo das neutrale Atom ein Elektron verliert und dadurch als positiv elektrisiert erscheint. Das Bestreben des neutralen Atoms, ein Elektron zu gewinnen, nennt Kossel Elektronenaffinität. Für Edelgase, deren Atome eine äußere Schale besitzen, die von acht Elektronen vollkommen gefüllt ist, ist diese Elektronenaffinität gleich Null. Sie kommt in den Haloiden klar zum Ausdruck, die, wie Kossel sagt, „bei jeder Gelegenheit bestrebt sind, sich ein Elektron zuzugesellen“. Die bemerkenswerte Schrift dieses Forschers ist betitelt: „Die Bildung von Molekülen in Abhängigkeit vom Atombau.“ In derselben ergründet er ausführlich den fundamentalen Zusammenhang zwischen der Elektronenaffinität und einer großen Zahl von chemischen Reaktionen, sowie dem periodischen System der Elemente.

Es sind verschiedene Versuche unternommen worden, diese Affinität zu messen, doch ergaben sie nur ungefähre, eher qualitative denn quantitative Resultate. Als erster hat Born (1919) die Elektronenaffinität theoretisch berechnet, indem er von seiner Theorie der Raumgitter ausging. Ein Haloidatom, das sich ein Elektron zugesellt hat, stellt ein Gebilde dar, das in der Lehre der elektrolytischen Dissoziation als Ion, genauer Anion bezeichnet wird. Nach der heutigen Terminologie kann man ein solches Atom jedoch nicht als ein ionisiertes betrachten, denn dieser Terminus bezeichnet heute ein Atom, das eines seiner Elektronen verlor. Born nimmt als Maß für die Elektronenaffinität eines Atoms die Arbeit, welche aufgewandt werden muß, um dem neutralen Atom das Zusatzelektron zu entreißen. Multipliziert man diese Arbeit mit der Avogadrozahl (Bd. I) und drückt sie in großen Kalorien aus, so erhält man das Maß für die Elektronenaffinität eines gegebenen Stoffes. Es ist interessant, daß Born bereits in seiner ersten Schrift (1919) auf die mögliche Bedeutung der Elektronenaffinität für die Lehre von den Spektren hinweist. Von seiner Theorie der Raumgitter ausgehend, berechnet Born die Elektronenaffinität  $E$  von Haloiden in großen Kalorien, sowie die Wellenlängen der Strahlen, die ausgesandt werden müssen, wenn das achte Elektron sich der äußeren Elektronenschale der Atome zugesellt. Er kam auf Zahlen, die wir nicht anführen, da bei ihrer Berechnung ein Versehen stattfand. Gleichzeitig mit der Bornschen erschien (1919) eine Schrift von Fajans über die Elektronenaffinität der Haloide. Er findet

	$E$ große Cal.	$\lambda$ Å.-E.
Cl . . . . .	116	2440
Br . . . . .	87	3350
J . . . . .	81	3490

} . . . (19)



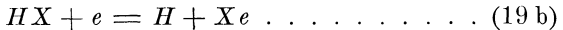
Die Wellenlänge wird folgendermaßen berechnet. Auf ein Atom kommt die freiwerdende Energie

$$\epsilon = h\nu = h \frac{3 \cdot 10^{10}}{\lambda}.$$

Multipliziert mit der Avogadrozahl  $N$ , ergibt das  $N\epsilon = E$ . Drückt man  $E$  in Grammkalorien und  $\lambda$  in Ångströmeinheiten aus, so erhält man

$$\lambda = \frac{2,826 \cdot 10^5}{E} \text{ \AA} \dots \dots \dots (19 a)$$

Als Born (1921) den Fehler in seinen Berechnungen fand, hat er die von Fajans gegebenen Zahlen (19) als richtig anerkannt. Fajans betrachtet in der zweiten Schrift (1919) die Rolle, welche die Elektronenaffinität spielen muß, wenn ein langsam bewegtes Elektron einem  $HX$ -Molekül begegnet. Hier ist  $X$  eines von den Haloiden. Eine Berechnung zeigt, daß bei einer solchen Begegnung eine „Reaktion“ nach der Formel



eintreten muß, d. h. es wird ein Wasserstoffatom frei und es entsteht ein Haloidanion. Im Falle des  $HCl$  ist dabei ein geringer Energiezufluß (die lebendige Kraft der Elektronenbewegung) erforderlich, und für  $HBr$  und  $HJ$  hat die Reaktion sogar eine Energieausscheidung im Gefolge. Jetzt können wir hinzufügen, daß jene Erklärung, die J. Franck für den kontinuierlichen Teil im Spektrum der Joddämpfe gab und die in diesem Paragraphen (I) erwähnt wurde, sich im Grunde darauf zurückführen läßt, daß bei den Haloiden die Existenz der Elektronenaffinität zugegeben wird. Da die scharfe Grenze des kontinuierlichen Spektrums bei  $\lambda = 4800 \text{ \AA}$  liegt, so erhält man nach Formel (19 a) für Jod

$$E = 59,2 \text{ großer Cal.} \dots \dots \dots (19 c)$$

statt 81 gr. Cal. und ein  $\lambda = 3490 \text{ \AA}$ , siehe (19), welche die Bornsche Theorie ergab.

Die Zahl (19 c) stellt das Resultat der ersten Bestimmung der Elektronenaffinität auf Grund von Spektralforschungen dar. Der J. Franckschen folgte eine Schrift von M. Born und W. Gerlach (1921), die, Francks Resultate als richtig annehmend, die Ungleichheit der Zahlen (19) und (19 c) damit erklären, daß die Theorie, auf welcher die Berechnungen von Born und Fajans fußen, ungenau sei. Weiterhin finden Born und Gerlach für die Elektronenaffinität des Schwefels theoretisch

$$E = 45 \text{ großer Cal.} \dots \dots \dots (19 d)$$

bei einem möglichen Fehler von 15 Proz. P. Knipping (1921) erforschte die Ionisation der  $HCl$ -,  $HBr$ - und  $HJ$ -Dämpfe und berechnete die Elek-

tronenaffinität von Haloiden, welche er für J als mit den Resultaten von Steubing und J. Franck übereinstimmend fand. Dank einer neuen Untersuchung von W. Gerlach und F. Gromann (1923) erhielt jedoch die ganze Frage ein anderes Gepräge. Vor allem zeigten sie, daß ein kontinuierliches Spektrum, gleich dem von Steubing im Jod (Grenze 4800 Å) entdeckten, sich auch in den Spektren des Broms (Grenze 4200) und des Chlors (Beobachtungen von E. Angerer, 1922; Grenze 3180) findet. Steubing erforschte das Jodspektrum bei 450°; doch hat St. Landau (1922) gezeigt, daß bei einer höheren Temperatur das Spektrum bei 4800 Å verschwindet. Gerlach und Gromann beobachteten das Jodspektrum bei Temperaturen von 500 bis 1050° bei einem Dampfdruck von 0,1 bis 10 mm. Bekanntlich unterliegen Jodmoleküle bei Erhöhung der Temperatur einer Dissoziation in Atome, die um so vollständiger ist, je höher die Temperatur. Gerlach glaubt nun, daß die von Steubing beobachtete Bande Jodmolekülen angehört. Sie untersuchten jedoch eine andere Bande, die bei  $\lambda = 3460 \text{ \AA}$  eine scharfe Grenze aufweist; sie erscheint, wie H. Koenen (1898) gezeigt hat, auch im Funkenspektrum des Jods. Bei Erhöhung der Temperatur verschwinden die Banden des  $J_2$ -Moleküls und es erscheinen zahlreiche Spektrallinien des J-Atoms. Gleichzeitig wird die kontinuierliche Bande bei 3460 Å stärker. Eben diese Bande entsteht dank der Elektronenaffinität des Jods und ihr entsprechen

$$\left. \begin{aligned} E &= 41,8 \text{ gr. Cal.} \\ \lambda &= 3460 \text{ \AA} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (19 e)$$

in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den theoretischen Zahlen (19) von Born. Auf die Frage nach der Elektronenaffinität werden wir noch im 9. Kapitel zurückkommen.

III. Das Absorptionsspektrum der Gase. Die Absorption ist eine der Strahlenemission entgegengesetzte Erscheinung. Die von außen zuströmende Strahlungsenergie wird von den Atomen oder den Molekülen des Gases absorbiert. Sie wird aufgewandt, um eines der Elektronen der äußeren Schale von der Bahn, auf der es sich bewegt, auf eine von den weiter entfernten möglichen Bahnen zu heben. Auch in diesem Falle ist die Wellenzahl für die Linie des Absorptionsspektrums gleich der durch  $h$  dividierten Differenz zwischen den Energien, welche den beiden Lagen des Elektrons entsprechen. Somit sind die Quantenbedingungen für die Emission und Absorption der Strahlungsenergie die gleichen. Darin besteht die quantitative Begründung der rein qualitativen Formulierung des Kirchhoffschen Gesetzes (Bd. II), welches besagt, daß einer jeden Linie im Absorptionsspektrum des Gases eine Linie von der gleichen Wellenlänge im Emissionsspektrum entspricht. Befindet

sich das Gas im nicht erregten Zustand, so bewegt sich das Elektron, das gehoben werden kann, auf seiner normalen, stabilsten Bahn, und es muß daher das Absorptionsspektrum dem Emissionsspektrum entsprechen, das man beim Fallen des Elektrons von einer der äußeren Bahnen auf die normale, welcher der größte Term entspricht, erhält. Auf diese Weise gibt die Erforschung der Absorptionsspektren von nicht erregten Gasen die Möglichkeit, die normale Bahn des wandernden Elektrons zu bestimmen. Für Helium ist die Grundbahn  $1S(1_1)$ ; die Serie  $1S-mP$  liegt im äußersten ultravioletten Teil, und damit erklärt sich, daß das nicht erregte Helium im sichtbaren und im zugänglicheren ultravioletten Teile des Spektrums keine Absorptionslinien ergibt.

Die absorbierte Strahlungsenergie kann das Elektron von der Bahn, auf der es sich befindet, auf eine beliebige höher gelegene heben. Die Grenze der Serie des Absorptionsspektrums fällt natürlich mit der Grenze der entsprechenden Serie im Emissionsspektrum zusammen. Hinter dieser Grenze jedoch kann sich eine kontinuierliche Absorptionsbande befinden, ganz analog jenem kontinuierlichen Emissionsspektrum, dessen Entstehen am Anfang dieses Paragraphen erklärt wurde. Bis zur Grenze der Serie ist eine Absorption von nur solchen Strahlen möglich, die bestimmten Quantenbedingungen genügen. Dem absorbierten Grenzstrahl jedoch (wir nehmen an, daß „weiße“ Strahlen durch das Gas gesandt werden) folgen auf Seiten der zunehmenden Frequenzen  $\nu$  solche Strahlen, deren Quanten größer sind als die des Grenzstrahles. Alle diese Strahlen können absorbiert werden, wobei ihre Energie das Elektron nicht nur bis zur Grenze des Atoms hebt, sondern ihm auch eine gewisse Geschwindigkeit  $v$  verleiht, die keinerlei Quantenbedingungen unterliegt. Gleichung (18 b) ist auch hier anwendbar: alle Strahlen, deren  $\nu'$  größer ist als  $\bar{\nu}$ , können der Absorption anheimfallen. Es ist klar, daß die Absorptionsbande der Gasionisation entspricht. Im Kapitel über die Gasionisation werden wir noch auf diese Frage zurückkommen.

Wir nahmen an, die zuströmende Strahlungsenergie beeinflusse das nicht erregte Gas. Unterlagen die Gasatome vorher einer Erregung, so ergibt die zuströmende Strahlungsenergie ein Absorptionsspektrum, das den Übergängen des Elektrons von der Bahn, auf die es schon gehoben war, auf noch höhere Bahnen entspricht. Man sieht in dieser Erscheinung einen Beweis dafür, daß ein Elektron, das unbegrenzt lange auf seiner normalen Bahn kreisen kann, ohne Strahlen auszusenden, auch auf den anderen möglichen Bahnen einige Zeit kreist, ohne daß seine Bewegungsenergie in Strahlungsenergie übergeht. So zerfällt z. B. das Wasserstoffmolekül unter Einwirkung einer elektrischen Erregung in zwei Atome, und gleichzeitig wird ein Elektron auf die zweite Bahn  $1_2$  hinübergeworfen, die beim Erscheinen der Balmerreihe als Grundbahn auftritt. Ein so

erregter Wasserstoff ergibt die gleiche Serie auch im Absorptionsspektrum. In der Nähe der Linien  $H_\alpha$  und  $H_\beta$  wurde sogar eine anomale Dispersion (Bd. II und V) beobachtet.

Die Frage nach der Intensität der Absorption kann gelöst werden, wenn man mit Hilfe des später zu betrachtenden Korrespondenzprinzips die betreffenden Wahrscheinlichkeiten berechnet. Eine ausführliche Darlegung dieser und anderer mit ihr zusammenhängenden Fragen (Zerstreuung und Dispersion) findet man in der Abhandlung von R. Ladenburg und F. Reiche.

**§ 6. Die Spektren und das periodische System der Elemente.** Wir waren schon öfters genötigt, gewissermaßen nebenbei auf die Dubletts in Spektren von Alkalien und die Triplets in Spektren von Erdalkalien hinzuweisen. Außerdem haben wir in § 3, I von Bogen- und Funkenspektren gesprochen und lernten das von Kossel und Sommerfeld entdeckte Verschiebungsgesetz kennen. Wir werden jetzt das Wenige, doch um so Wichtigere, ausführlich betrachten, das sich über den Zusammenhang zwischen dem Spektrum eines Elementes und seiner Stellung im periodischen System der Elemente sagen läßt. Dabei werden wir beständig auf die Elemententabelle auf Seite 57 und auf die Tabelle auf Seite 115 verweisen müssen, die die Verteilung der Elektronen nach den verschiedenen Schalen angibt. Eine vollkommene Übersicht aller bis 1922 gefundenen Spektralserien enthält das Buch von F. Paschen und R. Götze.

Vor allem zeigt es sich, daß, mit Ausnahme des Heliums, Spektralserien bis zum Jahre 1922 fast nur in Elementen der ersten drei Gruppen gefunden waren. In den Elementen der übrigen Gruppen fand man nur wenige Serien. Sie gehören der sechsten (O, S, Se) und der siebenten (Mn) Gruppe an. In der vierten Gruppe hatte man nur leise Andeutungen in C und einige Serien in Si, während in der fünften Gruppe keine einzige Serie entdeckt war. In der achten und in der Nullgruppe (Edelgase, außer Helium) waren nur im Neon und im Argon Serien entdeckt (1922), doch sind später auch im Eisenspektrum solche gefunden. Wie wir wissen, kann das Spektrum eines gegebenen Elementes nur Dublettserien oder nur Serien aus Triplets und Einzellinien enthalten. In allen Elementen einer Gruppe sind die Spektren vom gleichen Typus, entweder vom ersten (Dubletts) oder vom zweiten (Triplets und Einzellinien).

Das vorhandene, wenn auch unvollständige Material hat zuerst Rydberg und darauf Sommerfeld zum berühmten Wechselsatz geführt. Derselbe besagt, daß, wenn man die Gruppen des periodischen Systems in Richtung der zunehmenden Gruppennummern durchschreitet, die zwei Typen der Spektren sich regelmäßig

abwechseln. Bringt man diesen Wechselsatz in Verbindung mit dem Verschiebungsgesetz, so erhält man folgendes Schema:

	Ungerade Gruppen I, III, (V), VII	Gerade Gruppen II, IV, VI
Bogenspektrum .	Dubletts	Tripletts u. Einzellinien
Funkenspektrum .	Tripletts u. Einzellinien	Dubletts

(20)

Man kann sagen, daß beim Übergang vom Bogenspektrum zum Funkenspektrum die beiden Typen der Spektren sich ablösen. Wie wir wissen, ist die Nummer der Gruppe gleich der Anzahl der in der äußeren Schale vorhandenen wertigen Elektronen. Wir können daher den Wechselsatz auch so formulieren: im Bogenspektrum (neutrales Atom) haben die Atome mit einer ungeraden Zahl von wertigen Elektronen Dublettspektren, Atome mit einer geraden Zahl dagegen Spektren aus Tripletts und Einzellinien. Im Funkenspektrum (ionisiertes Atom) ist das Umgekehrte der Fall. Wir wollen die einzelnen Gruppen des periodischen Systems der Elemente etwas genauer betrachten.

I. Gruppe. Hierher gehören vor allem die Alkalien Li, Na, K, Rb und Cs. Ihre Bogenspektren bestehen, siehe (20), aus Dubletts und die Entfernung zwischen diesen wird, wie man aus folgenden Zahlen ersieht, mit Zunahme der Ordnungszahl des Elementes größer:

$$\begin{array}{ccc} \text{Li} & \text{Na} & \text{Ka} \\ \Delta\lambda = 0,151 & 6,0 & 34 \text{ \AA} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{ccc} \text{Li} & \text{Na} & \text{Ka} \\ \Delta\lambda = 0,151 & 6,0 & 34 \text{ \AA} \end{array}} \right\} \dots \dots \dots (20 a)$$

Zu der ersten Gruppe gehören noch Cu, Ag und Au (Ib in der Tabelle auf S. 57), bei denen sich, siehe Tabelle auf S. 115, in der äußeren Schale gleichfalls je ein Elektron befindet. Über das Aup-Spektrum sind im Buche P. u. G. (Paschen und Götze) keine Hinweise vorhanden. Cu und Ag haben Dublettserien. Über das Funkenspektrum der Na und K ist schon in § 3, I gesagt worden, daß es dem linienreichen Spektrum der Edelgase gleicht.

II. Gruppe. Hierher gehören die Erdalkalien sowie Zn, Cd und Hg. Die drei letzteren enthalten in der äußeren Schale, siehe Tabelle auf S. 115, je zwei wertige Elektronen. Diese Elemente besitzen Bogenspektren aus Tripletts und solche aus Einzellinien. Letztere fand man bei Ca, Sr, Ba, Mg, Zn, Cd und Hg. Bei allen fand man im Funkenspektrum Dublettserien. Letzteres bezieht sich auch auf Ra. Die Entfernungen zwischen den Linien in den entsprechenden Tripletts werden auch hier mit zunehmender Ordnungszahl größer. Man ersieht dies aus

folgender Tabelle, wo die Wellenlängen in Å und ihre Differenzen gegeben sind.

Mg		Cd		Hg		}	. . . (20 b)		
5184		5086		5461					
	11		185		1103				
5173		4801		4358					
	5		123		311				
5168		4678		4047					

III. Gruppe. Wir müssen Bogenspektren aus Dubletts sowie Funkenspektren aus Triplets und aus Einzellinien erwarten. Es werden auch in der Tat gerade solche Spektren beobachtet. Bei Bor findet sich eine Andeutung von Dubletts; Al, Ca, In, Tl enthalten Dubletts; Al im Funkenspektrum Triplets; für Se, V, La sind nur Triplettserien bekannt.

IV. Gruppe. Paschen und Götze führen nur das Si-Spektrum an, das aus Triplets besteht. K. W. Meissner fand einige Gesetzmäßigkeiten im Bleispektrum; V. Thorsen entdeckte ebenfalls einige Serien (1923/24).

Für die V. Gruppe führen Paschen und Götze keine Spektralserien an.

VI. Gruppe. Man erwartet im Bogenspektrum Serien aus Triplets und Einzellinien. In Wirklichkeit hat man im Sauerstoffspektrum Triplett- und Dublettserien. Doch sind dies einem gewissen Anzeichen nach nur scheinbare oder, wie Sommerfeld (1922) sich ausdrückt, uneigentliche Dubletts. In Wirklichkeit haben wir zwei Serien von Einzellinien, die, obwohl sie einander sehr nahe liegen, doch nicht so zusammenhängen wie die zwei Linien eines Dubletts. Im Schwefel und im Selen sind Triplettserien bekannt.

Chrom, Mangan und Eisen. Die Multipletts des Chroms und des Mangans wurden schon in § 4, I erwähnt. Das Mn enthält auch Triplettserien im Bogenspektrum, was dem Schema (20) widerspricht. Jedoch kommt Ladenburg (1920) zu dem Schlusse, daß die Zahl der äußeren Elektronen im Mn und in den benachbarten Elementen, wie in den Elementen der II. Gruppe, zwei beträgt. Das Eisenspektrum enthält viele Tausende von Linien, in denen sich zurechtzufinden es erst in allerjüngster Zeit gelungen ist. A. S. King (1913, 1922) hat alle Linien des Eisenspektrums in fünf Gruppen eingeteilt. Diese unterscheiden sich durch die Temperaturen, bei denen sie auftreten, so daß die I. Gruppe bei der tiefsten, die V. Gruppe bei der höchsten Temperatur erscheint. Die erste Arbeit über die Eisenserien stammt von F. M. Walters (1923), der im Eisenspektrum gegen 20 Multipletts mit gleichen Differenzen zwischen den Schwingungsfrequenzen fand. Darauf hat Catalán (1923)

gezeigt, daß es sich um Triplets und Quintuplets handelt. Ferner fanden Hagenbach und Schumacher (1923) einige Serien. Im Jahre 1924 erschienen umfangreiche Arbeiten von O. Laporte, H. Gieseler und W. Grotrian, endlich von Angerer und Joos. Es zeigte sich vor allem, daß im Eisenspektrum Quintuplets und Triplets vorhanden sind. Als Grundterm, der dem normalen Atomzustand entspricht, erscheint der fünffache  $d$ -Term. Darauf sind auch Multiplets aus sieben Linien gefunden worden. Gieseler und Grotrian bestimmten die Zahlengröße des Grundterms zu  $3d_4 = 65\,994\text{ cm}^{-1}$ ; dies besagt, daß das 26ste Elektron des Eisenatoms sich normalerweise auf einer Bahn bewegt, deren azimutale Quantenzahl 3 beträgt. Es ist interessant, daß die Linien eines Multiplets zum größten Teil einer und derselben Gruppe von A. S. King angehören. In seiner zweiten Arbeit hat O. Laporte die Multiplets aus sieben Linien ausführlicher erforscht. Am Ende seiner Schrift bringt er ein Verzeichnis von 600 Linien, die sich in Serien unterbringen lassen; doch ist dies erst etwa ein Viertel aller Eisenlinien. Es ist interessant, daß alle intensiveren Linien untergebracht sind, sowie alle, die am wenigsten von der Temperatur abhängen, d. h. den ersten zwei Gruppen von A. S. King angehören.

Edelgase. Das Bogenspektrum des Neons ist bereits in § 3, I erwähnt worden. Wir haben hier Multiplets aus vier verschiedenen  $s$ -Termen, 10  $p$ -Terme und 12  $d$ -Terme. Im ganzen gegen 900 Linien, die im roten Teil des Spektrums besonders dicht liegen. Für Argon führen Paschen und Götze auch drei Serien an, wobei man 18  $p$ -Terme zu unterscheiden hat.

Für Helium müßte man nach dem Wechselsatz im Bogenspektrum Einzellinien und Triplets erwarten. Wir sahen jedoch in § 4, II, daß Orthohelium Dublettserien besitzt. Es zeigt sich, daß die Linien dieser Dubletts gleichfalls den Merkmalen der eigentlichen Dubletts nicht genügen. Sommerfeld (A. u. S., 3. Aufl., S. 469) nimmt an, daß die Dublettserien zweien Serien von Einzellinien angehören. W. Gerlach (1923) meint, daß die Serie aus Triplets besteht, die man nicht trennen konnte.

Alles, was in diesem Paragraphen dargelegt wurde, bestätigt aufs glänzendste die Richtigkeit des Wechselsatzes. Die Ausnahme, die die multiplen Spektren des Chroms, des Mangans und des Eisens bilden (Co und Ni sind noch nicht erforscht), erklärt sich wahrscheinlich damit, daß in diesen Elementen gerade der innere Aufbau (Kap. 4, § 1) vor sich geht. Möglich, daß Ähnliches sich auch auf die anderen Gruppen Ru, Rh, Pd und Os, Ir, Pt bezieht, wo gleichfalls ein Aufbau stattfindet.

Sommerfeld (A. u. S., 3. Aufl., S. 497) und W. Heisenberg (1921) haben versucht, die Abhängigkeit des Charakters der Spektral-

serien von der Anzahl der Elektronen in der äußeren Schale theoretisch zu erklären.

Zum Schluß erwähnen wir die interessante Arbeit von W. Wien (1922), der durch unmittelbaren Versuch gezeigt hat, daß die Bogenlinien von neutralen Atomen ausgesandt werden, die im elektrischen Felde keine Ablenkung erfahren, und die Funkenlinien von ionisierten Atomen, die im elektrischen Felde abgelenkt werden.

**§ 7. Einführung in das Korrespondenzprinzip.** Im Jahre 1918 hat Bohr seine Lehre durch ein neues Prinzip bereichert, das den drei Prinzipien oder Postulaten, die die ursprüngliche Grundlage seiner genialen Theorie bildeten, würdig an die Seite gestellt werden kann. Das vierte Prinzip ist ebenso kühn, seinem Wesen nach ebenso unverständlich und erwies sich für die Wissenschaft als ebenso fruchtbar, wie die drei ersten. Wir werden es Korrespondenzprinzip nennen; J. A. Krutkoff nennt es Analogieprinzip. Einige hierher gehörende Gedanken findet man schon in Bohrs ersten Arbeiten vom Jahre 1913.

Das Studium des Korrespondenzprinzips, besonders das seiner Anwendbarkeit auf die Lösung von verschiedenartigen Problemen, bietet infolge der ungemeinen Kompliziertheit des mathematischen Apparates ganz besondere Schwierigkeiten. In dem ausgezeichneten Buche von E. Buchwald (1923), das dem Korrespondenzprinzip gewidmet ist, war der Autor bestrebt, die Darlegung nach Möglichkeit zu vereinfachen und die erwähnten Schwierigkeiten zu mildern. Ferner existieren noch spezielle Abhandlungen von J. A. Krutkoff, H. A. Kramers, Sommerfeld (A. u. S., 4. Aufl., 1924) u. a., in denen das Wesen dieses neuen und umfassenden Abschnitts der Bohrschen Lehre dargelegt wird. Um im Rahmen des „Lehrbuches der Physik“ zu bleiben, müssen wir uns mit den allgemeinen Grundlagen und dem Wesen des Korrespondenzprinzips begnügen.

Um unserer Aufgabe näher zu treten, wollen wir vor allem die zwei verschiedenen Lehren miteinander vergleichen, die alte und die neue, die, wie es scheinen muß, zueinander in vollkommenem Widerspruch stehen. Wir meinen die alte, sogenannte klassische Elektrodynamik und die neue Quantenlehre. Wir vergleichen sie, indem wir eine Reihe von Erscheinungen betrachten, denen wir bereits begegneten und noch in der Folge begegnen werden und die in den auf Moleküle und Atome bezüglichen Fragen an erster Stelle stehen. Sehen wir zuerst zu, was die klassische Theorie in einigen einfachsten Fällen der Elektronenbewegung behauptet:

Denken wir uns, ein Elektron vollführe eine harmonische Schwingungsbewegung (Oszillator), indem es pro Sekunde  $\omega$  Schwingungen von der Amplitude  $C$  ausführt, oder es bewege sich mit konstanter Geschwindig-



keit auf einem Kreise vom Halbmesser  $C$  (Rotator) mit  $\omega$  Umdrehungen pro Sekunde. Die klassische Theorie führt zu folgenden Resultaten:

1. Das Elektron sendet als Oszillator und als Rotator unbedingt Strahlungsenergie aus.

2. In beiden Fällen wird die Schwingungsfrequenz  $\nu$  (kl.), wo „kl.“ eine Abkürzung für „klassische Theorie“ sein soll, durch die Formel

$$(\text{Osz. u. Rot.}) \nu \text{ (kl.)} = \omega \dots \dots \dots (21)$$

bestimmt.

3. Die Energie  $E$  der ausgesandten Strahlen oder die Intensität der Spektrallinie ist proportional dem Quadrat der Amplitude oder des Radius  $C$  und der vierten Potenz der Frequenz  $\omega$ , so daß man setzen kann

$$(\text{Osz. u. Rot.}) E = b C^2 \omega^4 \dots \dots \dots (21 a)$$

wo  $b$  ein von der Richtung des Strahls abhängiger Proportionalitätsfaktor ist.

4. Ein Oszillator ergibt einen geradlinig polarisierten Strahl, in dem die elektrischen Schwingungen parallel den Schwingungen des Elektrons sind.

5. Ein Rotator liefert allgemein einen elliptisch polarisierten Strahl. In Richtung senkrecht zur Bahnebene ist der Strahl zirkular polarisiert; er ist geradlinig polarisiert in Richtungen, die in der Bahnebene liegen.

Wenden wir uns dem anharmonischen Vibrator zu. Während für den harmonischen Vibrator die Schwingungsgleichung

$$x = C \cos(2\pi\omega t + \beta) \dots \dots \dots (21 b)$$

ist, wo  $t$  die Zeit,  $\beta$  die Phasenkonstante bedeuten, haben wir für den anharmonischen Vibrator

$$x = \sum_{\tau} C_{\tau} \cos(2\pi\tau\omega t + \beta_{\tau}) \dots \dots \dots (21 c)$$

wo  $\tau$  die Reihe ganzer positiver Zahlen 1, 2, 3, 4, ... durchläuft. Hier ist  $x = f(t)$  in eine unendliche Fouriersche Reihe entwickelt; die Bewegung summiert sich aus der (ersten) Grundschiwingung von der Amplitude  $C_1$ , der Frequenz  $\omega$  und der Anfangsphase  $\beta_1$  und aus der Reihe der weiteren Schwingungen mit den Amplituden  $C_2, C_3, C_4 \dots$ , den Frequenzen  $2\omega, 3\omega, 4\omega \dots$  und den Anfangsphasen  $\beta_2, \beta_3, \beta_4 \dots$ . In Analogie mit den akustischen Schwingungen nennt man zuweilen solche Zusatzschwingungen Obertöne. Die klassische Theorie sagt:

6. Der anharmonische Oszillator sendet eine unendliche Zahl von Strahlen aus, die Grundschiwingung und alle Obertöne. Alle diese Strahlen werden gleichzeitig von ein und derselben Quelle (Oszillator) ausgesandt.

7. Die Schwingungsfrequenz  $\nu_\tau$  (kl.) im  $\tau$ -ten Strahl oder in dem  $(\tau - 1)$ -ten Oberton beträgt

$$(\text{anh. Osz.}) \nu_\tau (\text{kl.}) = \tau \omega (\tau = 1, 2, 3, 4, \dots) \dots \dots (21 d)$$

8. Die Energie  $E_\tau$  dieses Strahles, d. h. des  $(\tau - 1)$ -ten Obertones wird analog mit (21 a) durch die Formel

$$(\text{anh. Osz.}) E_\tau = b_\tau C_\tau^2 (\tau \omega)^4 \dots \dots \dots (21 e)$$

ausgedrückt.

Jetzt wollen wir zusehen, was die Quantentheorie sagt.

9. Bewegt sich das Elektron auf einer der „möglichen“ (Quanten-) Bahnen, so sendet es keine Strahlen aus. Einer jeden Bahn entspricht eine eigene Quantenzahl  $n$ .

10. Ausstrahlung erfolgt nur bei einem solchen Übergang (Fall) des Elektrons von einer dieser Bahnen auf eine andere, bei dem die Energie  $J_1$  des Atoms bis zu einer gewissen Größe  $J_2$  abnimmt.

11. Die Frequenz  $\nu$  (Qu.), wo „Qu.“ eine Abkürzung für „Quantentheorie“ ist, der ausgesandten Strahlung wird bestimmt durch die Formel

$$(\text{Rot.}) \nu (\text{Qu.}) = \frac{J_1 - J_2}{h} \dots \dots \dots (22)$$

wo  $h$  die Plancksche Konstante ist.

12. Ein gegebenes Atom sendet bei jedem Elektronenfall einen Strahl von nur einer Frequenz (22) aus.

13. Strahlen von verschiedener Frequenz entstehen bei ungleichen Elektronenfällen, und zwar allgemein in verschiedenen Atomen, d. h. bei Ereignissen, die voneinander unabhängig sind.

14. Die Energie der verschiedenen Strahlen, d. h. die Intensität der einzelnen Linien der Spektralserien im gegebenen Element bei gegebenen Bedingungen, hängt vom Wahrscheinlichkeitsgrad der Zustände und Ereignisse ab, die die entsprechenden Ausstrahlungen verursachen.

15. Über die Polarisation der ausgesandten Strahlen kann die Quantentheorie nichts aussagen.

Vergleichen wir die ersten acht Punkte mit den letzten sieben, so sehen wir zwei Theorien, die nicht nur in ihren Grundvorstellungen, sondern auch in den Resultaten, zu denen sie führen, gänzlich verschieden sind. Die Resultate sind teils verschieden, teils sogar einander entgegengesetzt, wie z. B. die Punkte 1 und 10, 6 und 13 (übrigens bezieht sich hier 6 auf einen Oszillator und 13 auf einen Rotator). Unvereinbar sind die Punkte 2 und 11, d. h. die Formeln (21) und (22), ferner 3 und 14.

Man sollte glauben, daß zwischen diesen beiden Theorien kein Zusammenhang existiert und auch nicht existieren kann und daß die eine sich auf keine Weise der Resultate der anderen bedienen könnte.

Jedoch gelang es Bohrs Genie jene Stelle zu finden, wo die beiden Theorien sich nicht nur berühren, sondern sogar miteinander überein-

stimmen, indem sie zu gleichen Resultaten führen. Diese Stelle ist das Gebiet der großen Quantenzahlen  $n$ , d. h. der weit entfernten möglichen Bahnen. Betrachten wir den einfachen Fall eines Rotators. Als solcher erscheint z. B. das Elektron im Atom des Wasserstoffs und des  $\text{He}^+$ , wenn die Bahn des Elektrons kreisförmig ist. Die Quantentheorie gab uns folgende zwei Formeln: im vierten Kapitel bestimmte die Formel (33) die Frequenz  $\omega_i$  der Elektronenumdrehungen auf der  $i$ -ten möglichen Bahn; jetzt bezeichnen wir, siehe viertes Kapitel (43), die Ordnungsnummer der Bahn, d. h. die Hauptquantenzahl, mit  $n$ ; die Umdrehungsfrequenz auf dieser Bahn sei  $\omega_n$ . Dann ergibt (33)

$$\omega_n = \frac{2 c R Z^2}{n^3} \dots \dots \dots (23)$$

Fällt das Elektron von der  $m$ -ten Bahn auf die  $n$ -te, wo  $m > n$ , so wird ein Energiequantum ausgesandt, dessen Frequenz, siehe (46 b) des vierten Kapitels mit den neuen Bezeichnungen,

$$\nu_{m,n}(\text{Qu.}) = c R Z^2 \left\{ \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right\} \dots \dots \dots (23 a)$$

beträgt.

Als Umdrehungsfrequenz auf der  $m$ -ten Ausgangsbahn erhalten wir analog mit (23)

$$\omega_m = \frac{2 c R Z^2}{m^3} \dots \dots \dots (23 b)$$

Nehmen wir jetzt an, der Fall des Elektrons geschehe in einem „weit entfernten“ Gebiet, d. h. bei sehr großen  $m$  und  $n$ , und führen wir die Bezeichnung

$$m - n = \Delta n \dots \dots \dots (23 c)$$

ein.

Es möge zuerst

$$\left. \begin{array}{l} \Delta n = m - n = 1 \\ m = n + 1 \end{array} \right\} \dots \dots \dots (23 d)$$

sein.

Dies bedeutet, daß das Elektron von einer Bahn auf die benachbarte fällt. Setzen wir  $m = n + 1$  in (23 a) ein, so erhalten wir

$$\nu_{n+1,n}(\text{Qu.}) = c R Z^2 \frac{2n+1}{n^2(n+1)^2} \dots \dots \dots (23 e)$$

Ist  $n$  eine sehr große Zahl, so kann man die Einsen im Zähler und im Nenner vernachlässigen. Dann bleibt

$$\nu_{n+1,n}(\text{Qu.}) = \frac{2 c R Z^2}{n^3} \dots \dots \dots (23 f)$$

Vergleichen wir dies mit (23), so sehen wir, daß

$$(\text{Rot.}) \nu_{n+1, n} (\text{Qu.}) = \omega_n \dots \dots \dots (23 \text{ g})$$

ist.

Streichen wir die Indizes  $n$ ; dann ergeben (23 g) und (21) für einen Rotator

$$(\text{Rot.}) \nu_1 (\text{Qu.}) = \omega = \nu (\text{kl.}) \dots \dots \dots (24)$$

Die klassische und die Quantentheorie führen zu einem formell gleichen Resultat: die Schwingungsfrequenz im ausgesandten Strahl ist gleich der Umdrehungsfrequenz des Elektrons. Hätten wir in (23)  $n = m - 1$  eingesetzt, so hätten wir statt (23 g), siehe (23 b),

$$\nu_{m, m-1} (\text{Qu.}) = \omega_m \dots \dots \dots 24 \text{ a)}$$

erhalten.

Die linken Seiten in (23 g) und (24 a) sind offenbar identisch. Es ist klar, daß die Vereinfachung, die wir, von (23 e) auf (23 f) übergehend, einführten, zu einer Gleichung  $\omega_n = \omega_m$  führt, von deren Richtigkeit man sich übrigens leicht überzeugen kann, wenn man z. B.  $m = n + 1$  in (23 b) einsetzt. Daher konnten wir die Indizes in (23 g) streichen und die Gleichung (24) aufstellen.

Kehren wir jetzt zur allgemeinen Gleichung (23 c) zurück, wo  $\Delta n = 1, 2, 3, 4 \dots$  ist, jedoch  $n \gg \Delta n$ , d. h.  $n$  sehr groß im Vergleich zu  $\Delta n$ . Setzt man in (23 a)  $m = n + \Delta n$  oder  $n = m - \Delta n$  ein und vernachlässigt die Zahl  $\Delta n$  gegenüber  $n$  oder  $m$ , so erhält man leicht durch Einführung einer vereinfachten Bezeichnungsweise und durch Vergleich mit (21 d)

$$\nu \Delta n (\text{Qu., Rot.}) = \omega \cdot \Delta n (\Delta n = 1, 2, 3, 4 \dots) = \nu_\tau (\text{kl. anh. Rot.}) (25)$$

Auch hier führen die klassische und die Quantentheorie zu einem formell gleichen Resultat, wobei der ganzen Zahl  $\Delta n = m - n$ , die die Größe des Elektronenfalls in der Quantentheorie des Rotators bestimmt, in der klassischen Theorie des anharmonischen Oszillators die Ordnungsnummer in der Reihe entspricht, welche aus der Grundschwingung und ihren Obertönen besteht.

Ein Nachteil der Formel (25) besteht darin, daß wir die klassische Theorie des anharmonischen Oszillators mit der Quantentheorie des Rotators, oder, genauer gesagt, mit dem Wasserstoffatom vergleichen. Man kann diese Formel jedoch durch eine andere ersetzen, wenn man die Frage nach der Quantentheorie des anharmonischen Oszillators, oder allgemeiner, eines beliebigen Systems stellt, das nur einen Freiheitsgrad und folglich nur einen Periodizitätsgrad besitzt. Ein solches System wird dadurch charakterisiert, daß der Zustand durch eine verallgemeinerte Koordinate  $q$  und einen verallgemeinerten Impuls  $p$ , laut Formel (20) des zweiten Kapitels, bestimmt wird. Außerdem kehrt ein

solches System in seinen Zustand nach gleichen Zeiten  $T = 1 : \omega$  zurück. Wendet man die Quantentheorie auf dieses System an, von dem der anharmonische Oszillator einen Spezialfall darstellt, so kann bewiesen werden, daß im Gebiet der großen Quantenzahlen die Frequenz  $\nu_{\Delta n}$  der Strahlen, die das System beim Übergang vom Zustand  $m$  (Quantenzahl) in den Zustand  $n$ , wo  $m - n = \Delta n$  ist, durch die Formel (25) bestimmt wird, d. h. durch

$$\nu_{\Delta n}(\text{Qu.}) = \omega \cdot \Delta n = \nu_{\tau}(\text{kl.}) \dots \dots \dots (26)$$

Bei großen  $m$  und  $n$  haben wir eine Grundschiwingung und ihre Obertöne. Die Ableitung der verallgemeinerten Formel (26) ist ziemlich kompliziert, so daß wir dieselbe nicht bringen. Die klassische Theorie geht auch in diesem allgemeinen Falle von einer Formel der Gestalt (21 c) aus, die als Frequenz den Ausdruck (21 d) liefert. Die Identität der Zahlenwerte von  $\Delta n$  und  $\tau (= 1, 2, 3 \dots)$  gab uns eben das Recht, die Formel (26) zu schreiben.

Wir haben die Resultate als formell gleich bezeichnet, denn beide Theorien ergeben nur gleiche Zahlenwerte für die Frequenzen einer gewissen Art von Strahlen, die bei der Bewegung des Elektrons entstehen können. Beide Theorien zeigen, daß diese Frequenzen  $\omega, 2\omega, 3\omega, 4\omega \dots p\omega, \dots$  betragen, wo  $p$  eine ganze Zahl ist und  $\omega$  die Frequenz der Schwingungen oder Umdrehungen des Elektrons bedeutet. Aber in physikalischer Hinsicht besteht hier ein großer Unterschied.

Nach der klassischen Theorie werden alle Strahlen gleichzeitig bei der Bewegung des Elektrons ausgesandt. Nach der Quantentheorie entstehen sie beim Fall des Elektrons von seiner Bahn auf verschiedene andere. Dabei ist nach der klassischen Theorie die ausgesandte Grundschiwingung gleich der Schwingung, die nach der Quantentheorie beim Fall des Elektrons auf die benachbarte Bahn ausgesandt wird. Die Obertöne der klassischen Theorie entsprechen in der Quantentheorie dem Fall des Elektrons auf die zweite, dritte, vierte usw. Bahn, von ihm aus gerechnet. Hier kann man sogar schwerlich von Analogie sprechen. Wir haben hier eine äußere formelle Korrespondenz, oder sogar eine annähernde Gleichheit von zwei Zahlenreihen. Es darf dabei nicht vergessen werden, daß alle diese Darlegungen sich nur auf den Fall beziehen, wo das Elektron sich auf den entferntesten Bahnen bewegt, d. h. auf Erscheinungen, die gewissermaßen an der Peripherie des Atoms auftreten. In der Tat wird Gleichheit nur im Grenzfall erreicht, bei  $n = \infty$ , d. h. in unendlicher Entfernung vom Atomkern.

Sommerfeld (A. u. S., 4. Aufl., S. 329) gibt eine interessante Interpretation der Formeln (24) und (26). Er betrachtet den einfachen

Rotator, d. h. ein Wasserstoffatom. Nach der Quantentheorie haben wir zwei Grundformeln

$$\mathcal{A}J = h\nu \quad \text{und} \quad K = \int p \, dq = nh \dots \dots (26 a)$$

Hier ist  $\mathcal{A}J$  die Änderung der Atomenergie bei jenem Fall des Elektrons, der eine Änderung der Quantenzahl der Bahn um  $\mathcal{A}n$  Einheiten bewirkt;  $K$  ist das Quantenintegral, so daß  $\mathcal{A}K = h\mathcal{A}n$  ist. Nimmt man von hier das  $h$  und setzt es in die erste Gleichung (26 a) ein, so erhält man

$$\nu(\text{Qu.}) = \frac{\mathcal{A}J}{\mathcal{A}K} \mathcal{A}n \quad (\mathcal{A}n = 1, 2, 3 \dots) \dots \dots (27)$$

Wenden wir uns zu der klassischen Theorie, nach der nur eine Schwingungsgrundfrequenz  $\nu_1$  (kl.) existiert, gleich der Umdrehungsfrequenz  $\omega_n$  auf der  $n$ -ten Bahn, siehe (21), so daß

$$\nu_1(\text{kl.}) = \omega_n \dots \dots \dots (27 a)$$

ist.

Die Atomenergie  $J$  bei der Bewegung des Elektrons auf der  $n$ -ten Bahn beträgt

$$J = -\frac{cR h Z^2}{n^2} \dots \dots \dots (27 b)$$

wo  $R$  die Rydbergkonstante für die Wellenzahl bedeutet. Daraus wird

$$\frac{1}{h} \frac{dJ}{dn} = \frac{2cRZ^2}{n^3}.$$

Jedoch ist  $h \, dn = dK$ ; die Größe auf der rechten Seite, siehe (23), beträgt  $\omega_n$  oder, siehe (27 a),  $\nu_1$  (kl.), so daß man erhält

$$\frac{dJ}{dK} = \nu_1(\text{kl.}) \dots \dots \dots (27 c)$$

Fügen wir die Obertöne hinzu (die in Wirklichkeit für die klassische Theorie des Resonators nicht vorhanden sind), und wir erhalten

$$\nu(\text{kl.}) = \frac{dJ}{dK} \tau \quad (\tau = 1, 2, 3 \dots) \dots \dots (28)$$

Ein Vergleich der Formeln (27) und (28) zeigt, daß der Unterschied zwischen der klassischen und der Quantentheorie sich auf einen Unterschied zwischen der Theorie der unendlich kleinen (Differentialrechnung) und der Theorie der endlichen Differenzen zurückführen läßt.

Wir betrachteten den Rotator, den harmonischen und anharmonischen Oszillator sowie den allgemeinen Fall eines periodischen Systems mit nur einem Freiheitsgrad. Wir gehen jetzt zum Fall eines Vielperiodensystems über. Wir nehmen an, daß die Zahl  $s$  der gleichzeitig vorhandenen Perioden der Zahl der Freiheitsgrade gleich ist. Es mögen  $\omega_1$ ,

$\omega_2, \omega_3 \dots \omega_s$  die Frequenzen jener  $s$  periodischen Bewegungen sein, die im System ausgeführt werden, wobei diese Bewegungen kein gemeinsames Maß besitzen, so daß eine Gleichung von der Form

$$a_1 \omega_1 + a_2 \omega_2 + \dots + a_s \omega_s = 0 \dots \dots \dots (28a)$$

wo  $a_1, a_2 \dots a_s$  ganze Zahlen sind, nicht aufgestellt werden kann. Als Beispiel für ein solches System kann ein Elektron dienen, das eine ebene, nicht geschlossene Kurve von Lissajous (zweiter Band) beschreibt; die Frequenzen  $\omega_1$  und  $\omega_2$  von zwei aufeinander senkrechten Schwingungen

$$\left. \begin{aligned} x &= A \cos 2 \pi (\omega_1 t + \beta_1) \\ y &= B \cos 2 \pi (\omega_2 t + \beta_2) \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (28b)$$

haben dabei kein gemeinsames Maß.

Die Quantentheorie zeigt, daß wenn der Zustand des Systems durch  $s$  verallgemeinerte Koordinaten  $q_1, q_2 \dots q_s$  bestimmt wird, auch die Zahl der Quantenbedingungen  $s$  beträgt. Gegenüber einer jeden von ihnen kann das System sich in einer ganzen Reihe von „möglichen“ Zuständen befinden, so daß der wahre Zustand im gegebenen Zeitpunkt durch die Gesamtheit der Quantenzahlen  $n_1, n_2, n_3 \dots n_s$  bestimmt wird; für einen anderen Zustand haben wir die Zahlen  $m_1, m_2, m_3 \dots m_s$ . Geht das System aus dem zweiten Zustand in den ersten über, so betragen die Änderungen der Quantenzahlen

$$\Delta n_1 = m_1 - n_1, \Delta n_2 = m_2 - n_2, \dots \Delta n_s = m_s - n_s \quad (28c)$$

Man kann beweisen, daß eine solche Zustandsänderung des Systems eine Strahlung bedingt, deren Frequenz bei großen  $n_i$ , d. h. bei  $n_i \gg \Delta n_i$

$$\left. \begin{aligned} \nu (\text{Qu.}) &= \omega_1 \cdot \Delta n_1 + \omega_2 \cdot \Delta n_2 + \omega_3 \cdot \Delta n_3 + \dots \omega_s \cdot \Delta n_s \\ \Delta n_i &= 0, 1, 2, 3 \dots \end{aligned} \right\} \quad (29)$$

beträgt.

Man ersieht daraus, daß das System  $s$  verschiedene Grundschwingungen ( $\nu = \omega_i$ ), alle Obertöne ( $\nu = \omega_i \cdot \Delta n_i$ ) und alle möglichen (wir entnehmen die Bezeichnung aus der Akustik) Kombinationstöne (29) aussenden kann. Jedoch entspricht einer jeden Änderung des Systems nur eine ausgesandte Schwingung, deren Frequenz durch die allgemeine Formel (29) ausgedrückt ist.

Die klassische Theorie lehrt, daß eine beliebige von den verallgemeinerten Koordinaten  $q_i$ , sowie die Verschiebung  $x$  in beliebiger Richtung durch eine  $s$ -fache Fouriersche Reihe

$$x = \sum_{\tau_1} \sum_{\tau_2} \dots \sum_{\tau_s} C_{\tau_1-s} \cos \{ 2 \pi (\omega_1 \tau_1 + \omega_2 \tau_2 + \dots \omega_s \tau_s) t + \beta_{\tau_1-s} \} \quad (29a)$$

bestimmt wird.

Hier ist jede Summe auf die Werte  $\tau_i = 0, 1, 2, 3 \dots$  bezogen; die Amplituden  $C$  und die Phasenkonstanten  $\beta$  hängen von den Faktoren  $\tau_1, \tau_2 \dots \tau_s$  ab. Ein solches System sendet nach der klassischen Theorie gleichzeitig alle Schwingungen aus, deren Frequenzen durch die allgemeine Formel

$$\nu \text{ (kl.)} = \omega_1 \tau_1 + \omega_2 \tau_2 + \omega_3 \tau_3 + \dots + \omega_s \tau_s \} \dots \dots \dots (30)$$

$$\tau_i = 0, 1, 2, 3 \dots$$

bestimmt werden.

Die Energie  $E_{\tau_{1-s}}$  ist proportional dem Quadrat der Amplitude  $C_{\tau_{1-s}}$ . Vergleichen wir (29) mit (30), so sehen wir, daß bei großen Quantenzahlen

$$\nu \text{ (Qu.)} = \nu \text{ (kl.)} \dots \dots \dots (31)$$

ist.

Jedoch werden nach der klassischen Theorie alle „Töne“, „Ober-töne“ und „Kombinationstöne“, die man zusammen als partielle Schwin-gungen bezeichnen kann, von dem System gleichzeitig und konti-nuierlich ausgesandt. Nach der Quantentheorie können diese selben Schwingungen alle einzeln durch das System ausgesandt werden, wenn seine Änderungen in den Gebieten der großen Quantenzahlen ( $n_i \gg \Delta n_i$ ) erfolgen. Doch werden diese Emissionen bei zeitlich oder der Quelle nach verschiedenen Ereignissen vollführt, z. B. wenn eine große Zahl von gleichen Systemen vorhanden ist.

Alles, was bis jetzt dargelegt wurde, führt zu folgendem Resultat: Die Quantentheorie ergibt im Gebiet der großen Quanten-zahlen für Strahlen, die von einem System ausgesandt werden, die gleichen Schwingungsfrequenzen wie die klassische Theorie.

Geht man von den großen Quantenzahlen zu kleinen über, so hört die formelle Gleichheit der beiden Theorien auf. Das ersieht man aus folgender Tabelle, wo für den Fall des einfachen Rotators (Wasserstoff-atom) bei verschiedenen Quantenzahlen  $n$  die Verhältnisse  $\nu \text{ (kl.)} : \nu \text{ (Qu.)}$  gegeben sind und dabei für den Fall eines Übergangs des Elektrons von der  $n$ -ten Bahn auf die  $(n - 1)$ -te, d. h. wenn  $\nu \text{ (kl.)} = \omega_n$  durch die Formel (23)

$$\omega_n = \frac{2 c R Z^2}{n^3} \dots \dots \dots (31 a)$$

bestimmt wird.

Für  $\nu \text{ (Qu.)}$  erhalten wir einen Ausdruck, wenn wir in (23 a) anstatt  $m$  und  $n$  die Größen  $n$  und  $(n - 1)$  einsetzen. Man erhält

$$\frac{\nu \text{ (kl.)}}{\nu \text{ (Qu.)}} = \frac{2 (n - 1)^2}{n (2 n - 1)} \dots \dots \dots (32)$$



Diese Formel ergibt

$$\left. \begin{array}{ccccccc} n = & 2 & 4 & 6 & 10 & 20 & 40 & 100 \\ \frac{\nu \text{ (kl.)}}{\nu \text{ (Qu.)}} = & 0,333 & 0,643 & 0,758 & 0,853 & 0,926 & 0,963 & 0,985 \end{array} \right\} (32 a)$$

Die Ungleichheit in den Resultaten der beiden Theorien bei kleinen Quantenzahlen tritt besonders scharf hervor, wenn man z. B. die Balmerreihe betrachtet, wobei man, wie auch früher, den Fall des Elektrons bei  $m - n = 2, 3, 4 \dots$  mit den Obertönen der Schwingung vergleicht, die die klassische Theorie ergibt. In der Balmerreihe haben wir keinen Fall des Elektrons von einer Bahn auf die Reihe der nächsten, sondern, umgekehrt, einen Fall von der Reihe der Bahnen ( $m = 3, 4, 5 \dots$ ) auf die gleiche ( $n = 2$ ). Man versteht jedoch leicht, daß die Resultate die gleichen sein müssen. Nach der klassischen Theorie (das Elektron auf der zweiten Bahn) müssen wir einen Strahl  $\nu = \omega$  erhalten. Man kann noch die Obertöne hinzufügen,  $\nu = 2 \omega, 3 \omega, 4 \omega \dots$ , die man unter etwas veränderten Verhältnissen erhalten hätte. Wir haben somit ein Spektrum aus Linien, deren Frequenzen eine arithmetische Reihe bilden. Die Quantentheorie ergibt die Balmerreihe von ganz anderem Charakter, denn die Frequenz  $\nu$  wird durch eine Formel von der Gestalt

$$\nu = A - \frac{B}{m^2} (m = 3, 4, 5 \dots) \dots \dots \dots (33)$$

mit der Grenze  $\nu = A$  bei  $m = \infty$  bestimmt. Die Differenz zwischen den Frequenzen der benachbarten Linien nimmt ab und die unzähligen Linien konzentrieren sich auf einem kleinen Gebiet des Spektrums. Hier besteht nicht einmal eine entfernte Analogie zwischen den Resultaten der beiden Theorien.

**§ 8. Das Korrespondenzprinzip.** Im letzten Paragraphen haben wir ziemlich ausführlich die Tatsachen betrachtet, die Bohr als Grundlage für die Formulierung seines Korrespondenzprinzips gedient haben. Wir wollen nochmals auf zwei dieser Tatsachen hinweisen. Wir fanden für den einfachen Rotator, siehe (24), daß bei großen  $n$

$$\nu_1 \text{ (Qu.)} = \omega = \nu \text{ (kl.)} \dots \dots \dots (34)$$

ist.

Für den allgemeinen Fall des Vielperiodensystems hatten wir die Formel (31) abgeleitet, die sich gleichfalls auf die großen Quantenzahlen  $n_i$  bezieht. Wir wiederholen sie mit einem Zusatz, siehe (29) und (30),

$$\left. \begin{array}{l} \nu \text{ (Qu.)} = \nu \text{ (kl.)} \\ \Delta n_i = \tau_i \end{array} \right\} \dots \dots \dots (34 a)$$

Wir wiederholen auch die Formulierung: Die Quantentheorie ergibt auf dem Gebiet der großen Quantenzahlen für die vom System ausgesandten Strahlen die gleichen Schwingungs-

frequenzen, wie die klassische Theorie. In letzter Zeit (1923) erachtet Bohr für besonders wichtig die erste der Gleichungen (34), d. h.  $\nu_1(\text{Qu.}) = \omega$ , als etwas, das die Quantenstrahlung mit dem Quantenmechanismus des Atoms verbindet.

Von den soeben formulierten Tatsachen ausgehend, stellt Bohr sein Korrespondenzprinzip auf, das wir als ebenso kühn, unverständlich und für die Wissenschaft fruchtbringend bezeichneten, wie die drei Postulate, auf die sich die ganze Quantentheorie des Atombaus stützt. Das Korrespondenzprinzip besteht aus zwei Teilen:

I. Bei großen Quantenzahlen werden nicht nur die Schwingungsfrequenz, sondern auch alle anderen Eigenschaften der Strahlung, gleich den Eigenschaften, welche die klassische Theorie feststellt.

II. Bei kleinen Quantenzahlen stehen die Eigenschaften der Strahlung in Korrespondenz mit den Eigenschaften der klassischen Strahlung. Dies besagt, daß letztere Fingerzeige für die annähernde Bestimmung der ersteren geben können. Als Merkmal der Korrespondenz erscheint die Grundgleichung

$$\Delta n_i(\text{Qu.}) = \tau_i(\text{kl.}) \dots \dots \dots (35)$$

Unter den Eigenschaften der Strahlung, von denen hier die Rede ist, stehen an erster Stelle: die Intensität (Energie) und die Polarisation und ferner, wie wir sehen werden, auch das Vorhandensein der Strahlung, d. h. die Möglichkeit ihres Entstehens.

Teil I des Korrespondenzprinzips stellt eine kühne Verallgemeinerung des Resultates dar, das für eine spezielle Eigenschaft der Strahlung (Schwingungsfrequenz) gefunden wurde. Teil II ist eine noch kühnere Extrapolierung aus einem Erscheinungsgebiet (große  $n$ ) in ein anderes (kleine  $n$ ). In einfacher Form hat Bohr dieses Prinzip ursprünglich mit folgenden Worten ausgedrückt: Alle Gesetze der Quantentheorie gehen bei zunehmendem  $n$  asymptotisch in die Gesetze der klassischen Theorie über.

Gleichung (35) stellt fest, was je einer der beiden Theorien entspricht; sie bringt symbolisch folgende genauere und vollständigere Formulierung zum Ausdruck (Sommerfeld, A. u. S., 3. Aufl., S. 703):

Einer jeden Zustandsänderung eines Systems, die nach der Quantentheorie möglich ist, entspricht eine bestimmte partielle Strahlung nach der klassischen Theorie, und zwar diejenige, deren Ordnungszahl  $\tau_i$  der Änderung  $\Delta n_i = m_i - n_i$  der Quantenzahl gleich ist, die die geschehene Veränderung des Systemzustandes charakterisiert. Es muß die Amplitude berechnet und der Charakter der Polarisation dieser partiellen Strahlung bestimmt werden, wobei man sich der Me-

thoden der klassischen Theorie bedient, und darauf die Resultate auf jene Strahlung (oder die Spektrallinie) übertragen werden, die durch die entsprechende Quantenänderung des Systemzustandes bestimmt wird. Das Korrespondenzprinzip behauptet, daß man auf diese Weise die Intensität und Polarisation der Spektrallinie für unendlich große Quantenzahlen vollkommen genau und für kleine (jedoch nicht zu kleine) annähernd richtig erhält.

Bohr unterstreicht, daß sein Korrespondenzprinzip durchaus nicht etwa als eine Brücke betrachtet werden kann, die die Quantentheorie mit der klassischen verbindet und gewissermaßen den Unterschied zwischen ihren Grundlagen verwischt. Diese Grundlagen können nicht unter einen Hut gebracht werden, sie sind dem Wesen nach verschieden. Das Korrespondenzprinzip weist ausschließlich nur auf die asymptotisch erreichbare Gleichheit zwischen den Resultaten der beiden Theorien.

In der angeführten ausführlichen Formulierung wird von der Intensität und der Polarisation der ausgesandten Spektrallinie gesprochen. Wenden wir uns zuerst zu der Frage nach der Intensität, d. h. nach der Energie der Strahlung. Mit ihnen befassen sich die Punkte 3 und 14 am Anfang des vorigen Paragraphen. Ein Vergleich zwischen ihnen zeigt mit besonderer Klarheit die vollkommene Verschiedenheit der Grundlagen der beiden Theorien. Die eine Theorie spricht vom Quadrat der Amplitude, und dies bezieht sich natürlich auch auf den Fall, für den die Formeln (29 a) und (30) gelten. In der anderen Theorie wird die Intensität durch die Wahrscheinlichkeit des gegebenen Zustandes und des Ereignisses bestimmt, nämlich des Überganges des Systems aus einem bestimmten Zustand in einen anderen. Das Korrespondenzprinzip postuliert, daß bei großen  $n$  diese Wahrscheinlichkeit genau, bei kleinen jedoch annähernd durch das Quadrat der Amplitude gemessen wird. Diese Amplitude entspricht nach der klassischen Theorie dem gegebenen Ereignis.

Außerordentlich interessant und charakteristisch ist, was Sommerfeld in der 4. Aufl. A. u. S. 1924, Seite 332 sagt: „Die unbekannt Statistik der quantenmäßigen Einzelvorgänge wird tatsächlich von der klassischen Rechnung geliefert; indem man die Amplitudenverhältnisse des klassischen Spektrums berechnet, erhält man die richtigen Intensitätsverhältnisse, also die relativen Häufigkeiten der korrespondierenden Quantenvorgänge.“ Und auf derselben Seite fährt er fort: „Die klassische Theorie täuscht sich, wenn sie diese Intensitätsverhältnisse als mechanistisch durch den Bahnlauf bestimmt ansieht; in Wirklichkeit liefert sie die der Quantentheorie fehlende Statistik der Einzelprozesse, gewissermaßen ohne es zu wollen (!) und ohne sich in ihren Grundlagen davon Rechenschaft zu geben“ (!).

Das gleiche Prinzip postuliert ferner, daß die Polarisation der nach der Quantentheorie ausgesandten Strahlen gleich ist der von der klassischen Theorie abgeleiteten (Bedingungen und Grenzen die gleichen wie oben). Nehmen wir z. B. an, wir hätten einen einfachen Rotator, z. B. ein H- oder He<sup>+</sup>-Atom (Kreisbahn), für das die klassische Theorie eine in Punkt 5 (Anfang des § 7) angegebene Polarisation gibt. Das Korrespondenzprinzip besagt, daß bei dem Fall des Elektrons von einer weit entfernten Bahn auf die benachbarte ( $\Delta n = 1$ ) man eine Strahlung erhält, die allgemein elliptisch polarisiert ist; in der Bahnebene hat man geradlinige Polarisation, und in Richtung senkrecht zu dieser Ebene Zirkularpolarisation. Es muß erwartet werden, daß Gleiches sich auch auf den Fall des Elektrons auf eine nicht benachbarte Bahn, wenn  $\Delta n = 2, 3, 4 \dots$  ist, bezieht, sowie auch auf den Fall von kleineren Quantenzahlen  $n$ .

Außer auf die Fragen nach der Energie und der Polarisation der Strahlung antwortet das Korrespondenzprinzip, wie gesagt, auch auf die Frage nach dem Vorhandensein der Strahlung, d. h. auf die Frage nach der Möglichkeit dieser oder jener Änderung im Zustand des Systems. Die Antwort ist sehr einfach: wenn die klassische Theorie zeigt, daß eine der Strahlungen nicht vorhanden, d. h. daß ihre Energie gleich Null ist, oder, anders ausgedrückt, wenn einer der Koeffizienten  $C$  in der Reihenentwicklung (29 a), im Spezialfall (21 c), gleich Null ist, so ist die ihm entsprechende Zustandsänderung nicht möglich. Genauer: wenn in (29 a)

$$\left. \begin{aligned} C_{\tau_1 - s} = C(\tau_1, \tau_2, \tau_3 \dots \tau_s) = 0 \\ \nu \text{ (Qu.)} = 0, \\ \text{wobei, siehe (35),} \\ \Delta n_i = \tau_i \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (36)$$

ist.

Auf diese Weise wird das Korrespondenzprinzip zum Auswahlprinzip. Wenden wir das Gesagte auf den einfachen Rotator an; wie wir wissen, hat Bohr ursprünglich das Wasserstoffatom als einen solchen betrachtet. Wie die klassische Theorie zeigt, ergibt der Rotator nur eine Strahlung mit  $\nu = \omega$ ; die Obertöne fehlen. Das Korrespondenzprinzip besagt, daß nach der Quantentheorie in diesem Falle ein Übergang des Elektrons nur von einer Bahn auf eine benachbarte ( $\Delta n = 1$ ) möglich sein kann. Wir wissen jedoch, daß im Wasserstoffspektrum Linien vorhanden sind, die durch Elektronenfälle  $\Delta n = 2, 3, 4$  usw. hervorgerufen werden. Daraus folgt, daß das Korrespondenzprinzip uns zwingt, das Modell des Wasserstoffatoms (und des He<sup>+</sup>) in Gestalt eines einfachen Rotators zu verlassen und es

durch ein solches System zu ersetzen, bei dem die Zerlegung der Bewegung nicht nur die Grundschwingung, sondern auch deren Obertöne ergibt. Leider können wir uns auf eine ausführliche Darlegung der verschiedenen Anwendungsfälle des Korrespondenzprinzips nicht einlassen und müssen uns mit einigen Resultaten begnügen.

Besonderes Interesse bietet der Fall, wo die eine der Koordinaten  $q_1, q_2, q_3, \dots$ , die den Zustand des Systems bestimmen, als eine zyklische Koordinate erscheint; dies bedeutet, daß die Energie des Systems von dieser, von uns mit  $\varphi$  bezeichneten Koordinate unabhängig ist und daß der ihr entsprechende Impuls konstant, d. h. von der Zeit unabhängig ist. Einen solchen Fall haben wir, wenn im Atom ein äußeres wertiges Elektron vorhanden ist, dessen Übergänge von einer Bahn auf die andere die möglichen Änderungen im Zustand des Systems darstellen. Führen wir die zylindrischen Koordinaten  $r, z$  und  $\varphi$  ein, wo  $r$  die Entfernung des Elektrons von der senkrecht zur unveränderlichen Ebene, deren Existenz bewiesen werden kann, gezogenen Achse bedeutet. Den Koordinatenanfangspunkt wählen wir auf dieser Ebene. Für  $r$  und  $z$  erhält man Formeln von der Gestalt (29 a), wobei  $s = 2$  ist, so daß auf der rechten Seite in den runden Klammern der Ausdruck  $\omega_1 \tau_1 + \omega_2 \tau_2$  steht; die Summe (doppelt) nimmt man für alle ganzen Zahlen  $\tau_1$  und  $\tau_2$ . Für  $\varphi$  erhält man einen analogen Ausdruck unter Zusatz des Gliedes  $2\pi \omega_3 t$ , wo  $t$  die Zeit ist. Führt man die Koordinaten  $x = n \cos \varphi$  und  $y = n \sin \varphi$  ein, so zeigt es sich, daß  $x$  und  $y$  gleichfalls durch Formeln von der Gestalt (29 a) bestimmt werden, wobei hier in den runden Klammern die Summe  $\omega_1 \tau_1 + \omega_2 \tau_2 + \omega_3$  steht, deren letztes Glied den Faktor  $\tau_3$  nicht enthält. Nach der klassischen Theorie muß ein solches System erstens geradlinig polarisierte harmonische Schwingungen senkrecht zur Achse  $z$  aussenden; ihre Frequenzen werden bestimmt durch die Formel

$$v_z(\text{kl.}) = \omega_1 \tau_1 + \omega_2 \tau_2 \dots \dots \dots (36 a)$$

Zweitens zirkular polarisierte Bewegungen, senkrecht zur Achse  $z$ ; die Umdrehungsfrequenzen sind gleich

$$v(\text{kl.}) = \omega_1 \tau_1 + \omega_2 \tau_2 + \omega_3 \dots \dots \dots (36 b)$$

Wendet man das Korrespondenzprinzip an, so kann folgendes streng bewiesen werden: Da bei  $\omega_3$  als Faktor die Eins erscheint, so kann sich die azimutale, von uns mit dem Buchstaben  $k$  bezeichnete Quantenzahl nur um  $\Delta k = \pm 1$  oder 0 ändern. Einer Änderung  $\pm 1$  entsprechen zirkular polarisierte Schwingungen, parallel der unveränderlichen Ebene des Systems. Die Änderung 0 ergibt geradlinig polarisierte Schwingungen senkrecht zu dieser Ebene. Für wasserstoffähnliche Atome fällt die unveränderliche Ebene mit der Bahnebene des Elektrons,  $z = 0$ , zusammen, die geradlinigen Schwingungen kommen in Fortfall

und  $\Delta k = 0$  wird unmöglich. Somit läßt sich die wichtige Auswahlregel (Kap. 3, § 8) vom Korrespondenzprinzip ableiten. Alles das bezieht sich auf ein Atom, das keinem äußeren elektrischen oder magnetischen Felde ausgesetzt ist. Die klassische Theorie zeigt, daß bei Vorhandensein eines Feldes Schwingungen auftreten müssen, parallel zur Richtung  $z$  dieses Feldes; das Korrespondenzprinzip zeigt wiederum, daß in diesem Falle eine solche Änderung des Atomzustandes möglich sein muß, bei dem  $\Delta k = 0$  ist. Auf diese durch den Versuch bestätigte Tatsache haben wir bereits öfters hingewiesen.

Als besonders unverständlich muß im Korrespondenzprinzip die Bestimmung der relativen Intensität der Spektrallinie durch den Koeffizienten in der Entwicklung der Elektronenbewegung in eine Fouriersche Reihe angesehen werden. Versuche zur Messung des Ionisationspotentials, die wir später betrachten werden, beweisen klar, daß diese Intensität statistisch bestimmt wird. Nach der Quantentheorie und auch faktisch ist die Frage nach der Intensität eine statistische, die überhaupt nur Sinn hat, wenn eine sehr große Zahl von Systemen, d. h. Atomen, vorhanden ist. Unbegreiflich ist es, auf welche Weise eine solche statistische Frage durch die Analyse des Atommechanismus gelöst werden kann. Geht man sogar von der asymptotischen Annäherung der Resultate der beiden Theorien aus, so bleibt es doch unverständlich, wie ein statistisches Gesetz aus einer auf der klassischen Theorie beruhenden Berechnung, die mit der Statistik nichts gemein hat (siehe oben das Zitat aus dem Sommerfeldschen Buche), erhalten werden kann.

Es gibt jedoch noch eine, von uns noch nicht berührte Frage, die sich wie ein dichter Nebel auf das Korrespondenzprinzip legt, und in dies Prinzip das Element der Unklarheit und zugleich auch der Willkür hineinbringt. Die Sache ist folgende. Wir nehmen an, ein System gehe aus einem Zustand  $A$  in einen anderen,  $B$ , über. Die Quantentheorie erkennt beide als möglich an, während sie die unendliche Zahl von Zwischenzuständen unter einzelnen Ausnahmen (bei  $\Delta n > 1$ ) für unmöglich erklärt. Bei sehr großen  $n$  unterscheiden sich die beiden Zustände nur wenig voneinander. Doch bezieht sich das Korrespondenzprinzip auch auf kleine  $n$  (Punkt II am Anfang dieses Paragraphen), und darin liegt seine Hauptbedeutung. Es behauptet, daß die Analyse des Systemzustandes, d. h. der Bewegung des Elektrons, die zu einer Formel von der Gestalt (29 a) führt, auf Grund der klassischen Theorie die Eigenschaften der Strahlung ergibt, die den Übergang des Systems aus dem Zustand  $A$  in den Zustand  $B$  begleitet. Hier entsteht aber die prinzipielle Frage: Welcher von den beiden Zuständen,  $A$  oder  $B$ , muß der klassischen Analyse unterworfen werden? Bei sehr großem  $n$  fällt diese Frage fort; bei nicht sehr großen  $n$  dagegen steht sie vor uns in ihrer ganzen Größe. Diese Frage ist nicht

gelöst, und in ihr birgt sich der Nebel, den wir soeben erwähnten. Eine Analyse der zwei Zustände kann, wie aus folgendem Beispiel ersichtlich, völlig verschiedene Resultate ergeben. Angenommen, wir haben ein Wasserstoffatom mit elliptischen und kreisförmigen Bahnen (Kap. 3, § 6), und das Elektron geht von der elliptischen ( $A$ )-Bahn auf die Kreisbahn ( $B$ ) über. Es ist klar, daß die klassische Analyse für  $A$  und für  $B$  völlig verschiedene Resultate ergibt. Der Zustand  $A$  liefert (siehe weiter unten) die Grundschiwingung und ihre Obertöne; der Zustand  $B$  nur die Grundschiwingung, dabei eine ganz andere als  $A$ , und die Obertöne fehlen. Wie soll man nun verfahren, um die relative Intensität der Spektrallinie, d. h. die Wahrscheinlichkeit eines Überganges des Systems von  $A$  auf  $B$ , zu bestimmen? Möglich sind verschiedene Antworten, und nur ein Vergleich der Resultate mit Versuchsdaten kann zur Lösung der Frage, zur Zerstreung des Nebels führen. Man kann z. B. beide Zustände der klassischen Analyse unterwerfen, d. h. die Koeffizienten der Fourierschen Entwicklung bestimmen und dann einen Mittelwert nehmen; aber welchen, ist unbekannt. Ist eine von den partiellen Schwingungen (30) in dem einen Zustand vorhanden, und fehlt sie in dem anderen, so werden wir geneigt sein anzunehmen, die entsprechende Veränderung  $\Delta n_i$  der Quantenzahlen sei möglich, jedoch wenig wahrscheinlich. Fehlt die partielle Schwingung (30) in beiden Zuständen, so müßte es scheinen, daß der entsprechende Quantenübergang unmöglich sei. Jedoch zeigt der Versuch, daß (bei kleinen  $n$ ) eine solche Schlußfolgerung nicht richtig ist. Man müßte schließlich auch die nach der Quantentheorie unmöglichen Zwischenzustände der klassischen Analyse unterwerfen, und nur im Falle, daß eine der Schwingungen (30) nicht nur in den Grenzzuständen  $A$  und  $B$ , sondern auch in allen Zwischenzuständen fehlt, können wir schließen, daß die entsprechende Änderung des Zustandes (29), wobei  $\Delta n_i = \tau_i$  ist, unmöglich sei. Streng mathematisch kann folgender Satz bewiesen werden: Die nach der Quantentheorie ausgesandte Frequenz ist gleich der in bestimmter Weise genommenen Mittelfrequenz aller Zwischenzustände, berechnet nach der klassischen Theorie. Dieser Satz ergibt sich unmittelbar aus den Formeln (27) und (28).

Fast alle Fragen, die wir in diesem und dem vorhergehenden Paragraphen berührten, werden im ersten Viertel des bereits erwähnten vorzüglichen Werkes von E. Buchwald (1923) behandelt; sie bilden gewissermaßen eine Einführung in die Lehre vom Korrespondenzprinzip. Der übrigbleibende Teil des Buches ist der Darlegung der mathematischen Methode zur Aufstellung von Formeln von der Gestalt (29 a) gewidmet, sowie den Anwendungen des Korrespondenzprinzips auf die Bewegung des Elektrons auf Keplerschen und Sommerfeldschen Ellipsen (Kap. 3, § 6 und 7), der Frage nach den Trabanten der Spektrallinien, den

Erscheinungen von Zeeman und Stark, den Atomen, die mehr als ein Elektron besitzen, den Molekülen usw. Bezüglich des ganzen übrigen Materials müssen wir die Leser auf das erwähnte Buch verweisen. Nur über eine Frage noch wollen wir einige Worte sagen, nämlich über die Zerlegung der Bewegung des Elektrons auf der Keplerschen Ellipse in harmonische Schwingungen. Der Atomkern befindet sich in einem der Brennpunkte der Ellipse. Das Elektron bewegt sich auf der Ellipse mit ungleichmäßiger Geschwindigkeit, wobei es länger auf der vom Atomkern weiter entfernten Seite der Bahn verweilt. Wir führen Descartessche Koordinaten  $x$  und  $y$  mit dem Anfangspunkt im Zentrum der Ellipse ein, und es möge sich der Kern auf der Seite der negativen Achse  $x$  befinden. Der zeitlich mittlere Wert der Koordinate  $x$  erweist sich als gleich  $\frac{1}{2} \varepsilon a$ , wo  $a$  die große Halbachse der Ellipse und  $\varepsilon$  die Exzentrizität bedeuten. Dieses  $x$  ist die Koordinate des Punktes, der gerade in der Mitte zwischen dem Zentrum der Ellipse und ihrem zweiten Brennpunkt liegt. Er wird mit dem Namen elektrisches Zentrum der Ellipse bezeichnet. Wie es sich zeigt, kann die Bewegung des Elektrons auf der Ellipse in eine unendliche Zahl von gleichmäßigen Bewegungen auf Kreisbahnen zerlegt werden, deren gemeinsames Zentrum im elektrischen Zentrum der Ellipse liegt. Die Umdrehungsfrequenzen auf diesen Ellipsen bilden eine arithmetische Reihe  $\omega, 2\omega, \dots, \tau\omega, \dots$ . Die Koeffizienten von  $x$  und  $y$  sind in der Zerlegung (29 a) von komplizierter Form; sie werden durch Besselsche Funktionen von  $\tau\varepsilon$  ausgedrückt. Für die Bewegung des Elektrons auf einer Sommerfeldschen Ellipse (Kap. 3, § 7) erhält man gleichfalls eine unendliche Zahl von kreisförmigen Bewegungen, wobei die Umdrehungsfrequenzen  $\tau\omega + \omega_0$  betragen, wo  $\omega_0$  die Umdrehungsfrequenz der Ellipse selbst (siehe Fig. 9, Kap. 3, § 7) bedeutet. Wir müssen uns mit diesen Andeutungen begnügen.

Schluß. In diesem Kapitel haben wir eine Reihe von Fragen betrachtet, die sich auf die Lehre von den Linienspektren beziehen. Es muß jedoch bemerkt werden, daß wir drei wichtige und umfangreiche Abschnitte dieser Lehre nicht berührt haben. Es handelt sich um 1. die Röntgenstrahlen, 2. die Erscheinungen von Zeeman und Stark, 3. um die Ionisation der Gase durch Stöße von Elektronen. Diese Abschnitte liefern reiches Material, das vieles von dem, was wir hier dargelegt haben, vervollständigt und deutet. Die erste und die dritte Frage sind weiter unten (Kap. 6. und 9) behandelt.

#### Literatur.

Zu § 1.

- F. Paschen und R. Götze: Seriengesetze der Linienspektren. Berlin 1922.  
 A. Fowler: Report on Series in line spectra. London 1922.



- W. M. Hicks: Treatise on the analysis of spectra. Cambridge 1922.  
 E. Fues: Ann. d. Phys. (4) **63**, 1, 1920.

## Zu § 2.

- W. Ritz: Gesammelte Werke S. 262. Paris, Gauthiers-Villars, 1911.

## Zu § 3.

- W. Kossel und A. Sommerfeld: Verh. d. D. Phys. Ges. 1919, S. 240.  
 F. Paschen: Ann. d. Phys. (4) **60**, 405, 1919; **63**, 201, 1920.  
 P. Zeeman und H. W. J. Dik: ebenda (4) **71**, 199, 1923.  
 H. Reinhamer: ebenda (4) **71**, 162, 1923.  
 L. A. Sommer: ebenda (4) **75**, 163, 1924.  
 Eder und Valenta: Denkschr. Wien. Akad. **61**, 347, 1894.  
 Lorensen: Diss. Tübingen 1913.  
 D. S. Roshdestwenski: Russ. Arbeiten des staatl. Optischen Instituts, Bd. I, Nr. 6, 1920; Bd. II, Nr. 7, 8, 9, 13, 1921; Bd. III, Nr. 18, 1924. Nr. 6, 7 und 8 erschienen in Deutsch in den Verh. d. Opt. Inst., Berlin 1921 u. 1922; Nr. 9 in engl. Sprache ebenda, Berlin 1923.  
 A. Fowler: Phil. Trans. Roy. Soc. **214** A, 225, 1914.  
 A. Sommerfeld: A. u. S., 3. Aufl., S. 721—726, 1922; Münch. Akad. Ber. 1916.  
 J. Weinacht: Diss. München, nicht gedruckt.  
 E. Fues: Zeitschr. f. Phys. **11**, 364, 1922; **12**, 1, 1923.  
 W. Thomas: ebenda **24**, 161, 1924.  
 E. Schrödinger: ebenda **4**, 347, 1921.  
 Van Urk: ebenda **13**, 268, 1923.  
 G. Wentzel: ebenda **19**, 53, 1923.

## Zu § 4.

- A. Sommerfeld: Ann. d. Phys. (4) **63**, 221, 1920; (4) **70**, 32, 1923; Phys. Zeitschr. 1923, S. 360; Zeitschr. f. Phys. **19**, 221, 1923.  
 F. A. Saunders: Astrophys. Journ. **50**, 2, 1919; **51**, 23, 1920.  
 W. Meissner: Ann. d. Phys. (4) **65**, 378, 1920.  
 S. Popow: ebenda (4) **45**, 147, 1914.  
 J. A. Krutkoff: Ergänzung zur deutschen Übersetzung des 4. Kap. der Schrift von D. S. Roshdestwenski (Arbeiten des staatl. Opt. Inst., Bd. I, Nr. 6, 1920). Verlag Kniga, Berlin 1922.  
 M. A. Catalán: Trans. Roy. Soc. **223**, 127, 1922.  
 A. Landé: Phys. Zeitschr. 1921, S. 417.  
 Fulcher: ebenda 1912, S. 1140.  
 Croze: Ann. de Phys. (9) **1**, 37, 1914.  
 E. Gehrcke: Tätigkeitsber. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt 1921.  
 J. Stark: Ann. d. Phys. (4) **52**, 255, 1917.  
 E. Goldstein: Verh. d. D. Phys. Ges. 1913, S. 402.  
 Curtis: Proc. Roy. Soc. **89**, 146, 1914.  
 A. Fowler: ebenda **91**, 210, 1915.  
 F. Paschen: Ann. d. Phys. (4) **71**, 142, 537, 1923.  
 A. Fowler: Proc. Roy. Soc. **103**, 413, 1923; **105**, 299, 1924.  
 Simeon: ebenda **102**, 484, 1922; **104**, 368, 1923.  
 Millikan: Astrophys. Journ. **53**, 159, 1921.  
 Hutchinson: ebenda **58**, 291, 1923.

## Zu § 5.

- R. W. Wood: *Phil. Mag.* (6) **18**, 530, 1909.  
 J. Holtzmark: *Phys. Zeitschr.* 1919, S. 88.  
 J. Hartmann: ebenda 1917, S. 429.  
 W. Steubing: *Ann. d. Phys.* **64**, 673, 1921.  
 J. Franck: *Zeitschr. f. Phys.* **5**, 428, 1921.  
 W. Kossel: *Ann. d. Phys.* (4) **49**, 229—362, 1916.  
 M. Born: *Verh. d. D. Phys. Ges.* 1919, S. 679; *Zeitschr. f. Phys.* **5**, 428, 1921.  
 K. Fajans: ebenda 1919, S. 714, 723.  
 M. Born und W. Gerlach: *Zeitschr. f. Phys.* **5**, 428, 1921.  
 W. Gerlach: *Phys. Zeitschr.* 1923, S. 467.  
 W. Gerlach und F. Gromann: *Zeitschr. f. Phys.* **18**, 239, 1923.  
 P. Knipping: ebenda **7**, 328, 1921.  
 H. Konen: *Ann. d. Phys.* (3) **65**, 257, 1898.

## Zu § 6.

- F. Paschen und R. Götze: siehe § 1.  
 R. Ladenburg: *Naturwiss.* 1920, S. 5.  
 K. W. Meissner: *Ann. d. Phys.* (4) **71**, 135, 1923.  
 V. Thorsen: *Naturwiss.* 1923, S. 78; 1924, S. 705.  
 F. M. Walters: *Journ. Wash. Acad.* **13**, 243, 1923; *Journ. Opt. Soc. Amer.* **8**, 245, 1924.  
 Hagenbach und Schumacher: *Ann. d. Phys.* (4) **71**, 19, 1923.  
 O. Laporte: *Zeitschr. f. Phys.* **23**, 135, 1923; **26**, 1, 1924.  
 H. Gieseler und W. Grotrian: ebenda **25**, 165, 1924.  
 L. Goudsmit: *Amsterd. Akad. Wetensch.* 1924, S. 107.  
 A. S. King: *Astrophys. Journ.* **37**, 239, 1913; **56**, 351, 1922.  
 E. v. Angerer und G. Joos: *Naturwiss.* 1924, S. 140; *Ann. d. Phys.* (4) **74**, 743, 1924.  
 A. Catalán: *Anales de la Sociedad Espanola d. fis. y quimica* **21**, 464, 1923.  
 W. Gerlach: *Materie, Elektrizität, Energie*, S. 103. Dresden—Leipzig 1923.  
 W. Heisenberg: *Zeitschr. f. Phys.* **8**, 273, 1921.  
 W. Wien: *Münch. Ber.* 1922, S. 119; *Ann. d. Phys.* (4) **69**, 325, 1922.

## Zu § 7.

- N. Bohr: *Kgl. Danske Vidensk. Skrift. Afd. 8*, Ræcke IV, 1. Kopenhagen 1918.  
 H. A. Kramers: *Intensity of Spectral Lines*. *Kgl. Danske Vidensk. Skrift. Afd. 8*, Ræcke III, 3. Kopenhagen 1919.  
 P. S. Epstein: *Ann. d. Phys.* (4) **58**, S. 553, 1919.  
 H. A. Kramers: *Naturwiss.* 1923, S. 550.  
 J. A. Krutkoff: *Fortschritte der phys. Wiss.* II, **2**, 272. Moskau 1921. Russisch.  
 E. Buchwald: *Das Korrespondenzprinzip*. *Samml. Vieweg Nr. 67*. Braunschweig 1923.

## Zu § 8.

- N. Bohr: *Zeitschr. f. Phys.* **13**, 117, 1923, siehe S. 142 und die folgenden.

## Sechstes Kapitel.

### Die Röntgenstrahlen.

**§ 1. Einleitung.** In Bd. IV, 2. Hälfte, S. 922, 1. Aufl. lernten wir dasjenige kennen, was am Anfang des Jahres 1914 über die Röntgenstrahlen bekannt war. Wir wollen das wesentlichste in aller Kürze wiederholen, wobei wir noch einiges hinzufügen. Die Röntgenstrahlen entstehen an der Stelle, wo ein Strom rasch bewegter Elektronen, z. B. ein Kathodenstrahl, auf die Antikathode stößt. Es möge  $V$  die in el.-magn. Einheiten ausgedrückte Potentialdifferenz zwischen der Kathode und der Antikathode sein,  $e$  und  $m$  die Ladung und die Masse eines Elektrons,  $v$  die Geschwindigkeit der Elektronen im Moment ihres Auftreffens auf die Oberfläche der Antikathode. Ihre Anfangsgeschwindigkeit beim Austritt aus der Kathode kann man gleich Null setzen. In diesem Falle muß die Arbeit  $eV$  der elektrischen Kräfte bei der Bewegung des Elektrons gleich sein der kinetischen Energie  $\frac{1}{2} m v^2$  des Elektrons beim Auftreffen auf die Antikathode. Wir erhalten somit die Grundgleichung

$$eV = \frac{1}{2} m v^2 \quad \dots \dots \dots (1)$$

die die Potentialdifferenz  $V$  mit der Geschwindigkeit  $v$  verbindet. Hier sind  $e$  und  $V$  in el.-magn. Einheiten,  $m$  in Gramm,  $v$  in Zentimetern pro Sekunde ausgedrückt. Die Formel (1) ergibt

$$v = \sqrt{2 \frac{e}{m} V} \text{ cm/sec} \quad \dots \dots \dots (1 a)$$

Drückt man, wie üblich,  $V$  in Volt aus, so verkleinert sich der Zahlenwert der Potentialdifferenz um das  $10^8$ -fache, und man erhält daher für  $v$

$$v = 10^4 \sqrt{2 \frac{e}{m} V} \text{ cm/sec} \quad \dots \dots \dots (1 b)$$

Statt  $\frac{e}{m}$  setzen wir, siehe (28) des ersten Kapitels, die Zahl  $1,769 \cdot 10^7$  ein. Wir erhalten

$$v = 10^8 \sqrt{0,354 V} \text{ cm/sec} = 10^3 \sqrt{0,354 V} \text{ km/sec} \dots (2)$$

oder wenn man unter dem Wurzelzeichen annähernd 0,36 setzt ( $c =$  Lichtgeschwindigkeit, d. h.  $3 \cdot 10^5$  km sec),

$$v = 600 \sqrt{V} \text{ km/sec} = \frac{1}{5} \sqrt{V} \frac{c}{100} \text{ km/sec} \dots \dots \dots (3)$$

Die letzte Formel zeigt, daß die Geschwindigkeit, die das Elektron in einem beliebigen elektrischen Felde beim Durchgang durch die Potentialdifferenz  $V$  Volt gewinnt,  $\frac{1}{5} \sqrt{V}$  Prozent der Lichtgeschwindigkeit beträgt. Die gleiche Formel gibt auch die Geschwindigkeit der Elektronen eines Kathodenstrahls bei ihrem Auftreffen auf die Antikathode, wenn die Potentialdifferenz zwischen der Kathode und der Antikathode  $V$  Volt beträgt. Es ist erstaunlich, welche große Geschwindigkeiten das Elektron gewinnt, wenn es eine verhältnismäßig geringe Potentialdifferenz  $V$  durchläuft. Man ersieht dies aus der folgenden kleinen Tabelle, wo  $V$  in Volt und die Geschwindigkeit  $v$  in Kilometern pro Sekunde und in Bruchteilen der Lichtgeschwindigkeit gegeben sind.

$$\left. \begin{array}{cccc}
 V = & 1 & 25 & 100 & 10\,000 \text{ Volt} \\
 v = & \left\{ \begin{array}{cccc}
 600 & 3000 & 6000 & 60\,000 \text{ km/sec} \\
 \frac{1}{500} & \frac{1}{100} & \frac{1}{50} & \frac{1}{5} c
 \end{array} \right. & & & 
 \end{array} \right\} (4)$$

Wie wir sehen, wird die Geschwindigkeit des Elektrons durch die Zahl der von ihm durchlaufenen Volt vollständig bestimmt. Infolgedessen ist es üblich geworden, die Geschwindigkeit der Elektronen in Volt auszudrücken, wenngleich dies etwas sonderbar anmutet. Der Übergang von Volt auf Kilometer pro Sekunde oder auf Bruchteile der Lichtgeschwindigkeit ist in Formel (3) gegeben. Man spricht z. B. von einer Geschwindigkeit der Elektronen von 100 Volt; sie beträgt 6000 km/sec oder  $\frac{1}{50} c$ . Der Vorteil, die Geschwindigkeit  $v$  in Volt auszudrücken, beruht darauf, daß in der Praxis gerade die Potentialdifferenz zwischen dem Anfang und dem Ende des vom Elektron durchlaufenen Weges (z. B. zwischen der Kathode und der Antikathode) gemessen wird, die die Geschwindigkeit  $v$  vollkommen bestimmt.

Wir kehren zu der Darstellung zurück, die wir im fünften Bande über die Röntgenstrahlen gebracht haben. Wir hatten die Sekundärstrahlen kennengelernt, die an der Oberfläche eines Stoffes entstehen, auf welche die von der Antikathode ausgehenden Primärstrahlen auftreffen. Ferner betrachteten wir die Absorption der Röntgenstrahlen durch verschiedene Stoffe, was uns zum Begriff der weichen und der harten Strahlen geführt hat; auch befaßten wir uns mit der Frage nach der Polarisation der Röntgenstrahlen.

Es gibt zerstreute und charakteristische Röntgenstrahlen. Letztere sind (1907) von Barkla und Sadler entdeckt worden, die die

Existenz von zwei Strahlengruppen, *K* und *L*, bemerkten. Wir fügen hinzu, daß Le Roux bereits 1896 die Ungleichartigkeit der von der Antikathode ausgehenden Strahlen und ihre Veränderung unter Beeinflussung durch Metallschirme bemerkte und zu dem Schlusse kam, daß „Metalle offenbar die Eigenschaft einer besonderen Art Fluoreszenz besitzen“. Darauf entdeckte Sagnac (1897) die selektive Absorption von Röntgenstrahlen durch Metalle, d. h. von Strahlen, die für das betreffende Metall charakteristisch sind.

Die photoelektrische Wirkung der Röntgenstrahlen besteht, wie wir sahen, darin, daß die Oberfläche eines Körpers, auf welche diese Strahlen auftreffen, Elektronen aussendet; ihrem Charakter nach ist diese Wirkung völlig analog der photoelektrischen Wirkung der sichtbaren und ultravioletten Strahlen (Bd. IV, erste Hälfte, S. 985, 1. Aufl.). Damit hängt die Ionisation der Gase durch Röntgenstrahlen aufs engste zusammen. Wir erinnern daran, daß diese Strahlen photographische Platten und fluoreszierende Oberflächen beeinflussen.

Die große, durch Laue (1912) gemachte Entdeckung der Diffraktion der Röntgenstrahlen in Kristallen, die Entstehung der Spektroskopie der Röntgenstrahlen und der Lehre von der Struktur der Kristalle wurden auch bereits in Bd. IV, 1 erwähnt. Beim Erscheinen jenes Bandes waren diese Fragen noch neu und die betreffenden Untersuchungen hatten erst begonnen. Von den beiden unsterblichen Arbeiten von Moseley ist in jenem Bande nur die erste (1913) erwähnt. Den Gruppen der Spektrallinien *K* und *L* war nur eine Seite gewidmet.

Doch bewiesen die Darlegungen in Bd. IV, 1 zur Genüge, daß die Röntgenstrahlen eine besondere Art Strahlungsenergie darstellen, die sich von den früher bekannten vor allem dadurch unterscheidet, daß die Wellenlänge  $\lambda$  dieser Strahlen bedeutend kleiner, die Schwingungsfrequenz jedoch größer ist, als bei den äußersten ultravioletten. Wir werden sehen, daß diese Wellenlänge alle möglichen Werte von  $\lambda = 17,66 \text{ \AA}$  bis zu  $\lambda = \frac{1}{14} \text{ \AA}$  besitzt (wenn wir die relativ „weichen“  $\gamma$ -Strahlen, siehe § 3, mitrechnen). Daraus folgt, daß das Spektrum der Röntgenstrahlen weit hinter dem Spektrum der ultravioletten Strahlen liegt, deren kürzeste gemessene Wellenlänge noch unlängst (1923) annähernd gleich  $500 \text{ \AA}$  war. Das Spektrum der Röntgenstrahlen umfaßt etwa sieben Oktaven. Seine Mitte ist 13 Oktaven weit von der Mitte des Spektrums der sichtbaren Strahlen und sein Ende fast 16 Oktaven weit von den äußersten sichtbaren violetten Strahlen entfernt. Begrenzt man das Spektrum der elektrischen Strahlen auf Seiten der großen Wellenlängen durch einen Strahl von  $\lambda = 4 \text{ km}$ , so beträgt das ganze Spektrum der Strahlungsenergie von  $\lambda = 4 \text{ km}$  bis  $\lambda = \frac{1}{14} \text{ \AA}$

50 Oktaven. Die Wellenlängen  $\lambda$  und die Schwingungszahlen  $\nu$  für diese beiden äußersten Strahlen sind:

$$\left. \begin{array}{ll} \lambda & \nu \\ 4 \text{ km} & 75000 \\ \frac{1}{14} \text{ \AA} & 4 \cdot 10^{19} \end{array} \right\} \dots \dots \dots (4a)$$

Die äußersten Röntgenstrahlen haben die enorme Schwingungszahl  $4 \cdot 10^{19}$ . Um diese Zahl zu charakterisieren, denken wir uns, daß irgend ein materielles Teilchen eine Million Schwingungen in der Sekunde ausführt; es braucht eine Million Jahre um  $4 \cdot 10^{19}$  Schwingungen zu vollführen, und dies geschieht im äußersten Röntgenstrahl in einer Sekunde! Das Verhältnis der Wellenlängen der beiden äußersten Strahlen (4a) beträgt  $0,5 \cdot 10^{15}$ , d. h. eine halbe Million Milliarden. Die Dimension des Atoms kann man etwa  $1 \text{ \AA}$  gleichsetzen. Die Differenz der Wellenlängen der zwei gelben Natriumlinien  $D_1$  und  $D_2$  beträgt  $6 \text{ \AA}$ . Das ergibt für die Wellenlänge des äußersten Röntgenstrahles

$$\lambda_{\min} = \frac{1}{14} \text{ \AA} = \frac{1}{140 \cdot 10^6} \text{ mm} = \frac{1}{90} (D_1 - D_2) = \frac{1}{14} \text{ Atom.} \quad (4b)$$

Somit ist die ganze Wellenlänge dieses Strahles 90mal kleiner, als die Differenz der Wellenlängen der beiden bekanntlich einander sehr nahen Strahlen, aus denen die gelbe Natriumlinie besteht. Es muß jedoch bemerkt werden, daß hier von der Wellenlänge eines  $\gamma$ -Strahls die Rede ist, der von radioaktiven Stoffen ausgesandt wird (Bd. IV, 1, S. 1060, 1. Aufl.); doch da diese Strahlen ihrem Wesen nach identisch sind mit den an der Antikathode einer Röntgenröhre entstehenden, so betrachten wir sie hier zusammen mit den Röntgenstrahlen.

Zerstreute Strahlen ergeben ein kontinuierliches, oder wie man es zuweilen in Analogie mit den sichtbaren Strahlen nennt, ein „weißes“ Spektrum. Wir unterstreichen den wichtigen Umstand, daß das kontinuierliche Spektrum stets auf Seiten der kleinen Wellenlängen  $\lambda$  eine scharfe Grenze besitzt. Diese Grenze liegt bei um so kleineren  $\lambda$ , je größer die Geschwindigkeit  $v$  der Kathodenstrahlen ist, die die betreffende zerstreute Strahlung hervorrufen.

Die charakteristischen Strahlen ergeben ein Linienspektrum, d. h. ein solches, wie leuchtende Gase und Dämpfe. Jedoch besteht zwischen diesen und den anderen Spektren ein fundamentaler Unterschied. Das Spektrum der Gase und Dämpfe hängt von dem strahlenden Stoff ab. Ein jeder Stoff hat sein Spektrum, und nur besonders sorgfältige und komplizierte Forschungen können verwandte Züge in den Spektren der verschiedenen Stoffe aufdecken, wie dies im vorhergehenden Kapitel dargelegt wurde. Etwas ganz anderes sehen wir in den Spektren der charakteristischen Strahlen, die man von verschiedenen Elementen,

die die Oberfläche der Antikathode bedecken, erhält. Alle Elemente haben in bestimmten, jedoch sehr weiten Grenzen völlig gleiche Röntgenspektren; dies bedeutet, daß die Anzahl, die relative Lage und die relative Intensität der Linien von dem strahlenden Stoff nicht abhängen. Daher kann man allgemein von einem „Röntgenspektrum“, von seiner Struktur sprechen, ohne den Stoff zu nennen, der es aussendet. Der Einfluß dieses Stoffes offenbart sich in der Lage, die die Gesamtheit der Spektrallinien auf der Spektralskala der Strahlungsenergie einnimmt, oder, anders ausgedrückt, die Wellenlängen der Spektrallinien hängen von der Art des Stoffes ab. Diese Abhängigkeit ist sehr einfach: je größer die Atomnummer  $Z$  des Elementes, desto weiter ist sein Röntgenspektrum nach der Seite der abnehmenden Wellenlängen verschoben, desto härter (d. h. durchdringender) sind die einzelnen Strahlen, aus denen das ganze „Spektrum der Röntgenstrahlen“ besteht. Somit drückt sich die Abhängigkeit des Spektrums vom Stoff in der Lage, nicht aber in der Struktur des Spektrums aus. Beim Übergang von einem Element zu einem anderen verschiebt sich das Spektrum als Ganzes nach der einen oder der anderen Seite. Da die Ordnungszahl  $Z$  sich, unter vier Ausnahmen, parallel dem Atomgewicht  $A$  ändert, können wir sagen, daß die Röntgenstrahlen um so härter sind, je schwerer die Atome, die sie aussenden.

Das Spektrum der Röntgenstrahlen besteht aus Liniengruppen. Gegenwärtig (1925) sind vier solcher Gruppen bekannt; man bezeichnet sie mit den Buchstaben  $K$ ,  $L$ ,  $M$  und  $N$ . Jede Gruppe besteht aus einer bestimmten Zahl von Linien, deren relative Lage und Intensität gleichfalls ganz bestimmte sind. Davon liegt die  $K$ -Gruppe am weitesten vom sichtbaren Teil des Spektrums; zu ihrem Bestand gehören die härtesten Strahlen mit den kleinsten Wellenlängen. Die  $L$ -Gruppe besteht aus weicheren Strahlen; sie liegt den ultravioletten Strahlen näher und ist von der  $K$ -Gruppe durch einen Zwischenraum getrennt, dessen Länge einige Oktaven erreicht. Noch weicher sind die Strahlen der  $M$ -Gruppe; als die weichsten erscheinen die unlängst (1923) entdeckten  $N$ -Strahlen; sie haben die größte Wellenlänge, die 17,66 Å erreicht. Als Beispiel weisen wir auf die Lage des Wolframspektrums ( $Z = 74$ ): die  $K$ -Gruppe liegt zwischen 178 X (0,178 Å) und 213 X, die  $L$ -Gruppe zwischen 1025 X und 1675 X, die  $M$ -Gruppe zwischen 6066 X und 6973 X (6,973 Å). Man darf aber nicht glauben, daß bei allen Elementen alle Linien aller Gruppen gefunden worden sind. Bei weitem nicht! Erstens konnte jede Gruppe überhaupt nur für eine bestimmte Reihe von Elementen beobachtet werden, deren Ordnungszahlen  $Z$  zwischen gewissen Grenzen  $Z_1$  und  $Z_2$ , wo wir  $Z_1 < Z_2$  annehmen, liegen. So ist die  $K$ -Gruppe für alle Elemente von Na ( $Z_1 = 11$ ) bis Pt ( $Z_2 = 78$ ) erforscht; die  $L$ -Gruppe für die Elemente von Fe ( $Z_1 = 26$ ) bis U ( $Z_2 = 92$ ); die  $M$ -Gruppe von

Dy ( $Z_1 = 66$ ) bis U ( $Z_2 = 92$ ); die  $N$ -Gruppe ist nur für Bi ( $Z = 83$ ), Th ( $Z = 90$ ) und U ( $Z = 92$ ) bekannt. Für die Elemente von Na (11) bis Mn (25) ist nur die eine  $K$ -Gruppe bekannt; drei Gruppen  $K$ ,  $L$  und  $M$  sind für die wenigen Elemente von Dy (66) bis Pt (78) gefunden, z. B. für W (74), für das die Lage dieser Gruppen von uns oben angegeben war. Zweifellos finden sich die Gruppen  $K$ ,  $L$ ,  $M$  und  $N$  in den Spektren von vielen Elementen, die außerhalb der angeführten Grenzen liegen, d. h.  $K$  für  $Z < 11$  und  $Z > 78$ ,  $L$  für  $Z < 29$ ,  $M$  für  $Z < 66$  und  $N$  für  $Z < 83$ . Doch konnten diese Gruppen nicht erforscht werden, da die Wellenlänge der entsprechenden Strahlen zu groß ist ( $\lambda > 18 \text{ \AA}$ ) und die Methode von Laue sich hier nicht anwenden läßt. Je weicher die Gruppe, desto größer muß die Ordnungszahl des Elementes sein, in dessen Spektrum diese Gruppe bequem beobachtet werden kann. Zweitens enthält dieselbe Gruppe in den Spektren von verschiedenen Elementen ungleiche Zahlen von Linien. Dies bedeutet, daß von den Linien, die zu der betreffenden Gruppe gehören, alle nur in den Spektren von wenigen Elementen beobachtet werden können. Für die übrigen Elemente ist eine Beobachtung dieser oder jener Linien unmöglich, wobei die Ursachen verschieden sein können: entweder ist die Wellenlänge zu groß, oder die Linien sind zu schwach, als daß ihr Vorhandensein nachgewiesen werden konnte, oder es können einige Linien aus Gründen, die wir in der Folge kennenlernen werden, nicht erscheinen.

Wir fügen noch eine wichtige Bemerkung über die Bedingung des Entstehens irgend eines Röntgenstrahls hinzu. Es möge  $\lambda$  die Wellenlänge dieses Strahls sein, der ein primärer, durch einen Strom Elektronen (Kathodenstrahl), die auf die Antikathode auftreffen, hervorgerufen, oder ein sekundärer sein kann, der von anderen Röntgenstrahlen, die auf die Oberfläche irgend eines Körpers auftreffen, erzeugt wird. Wie wir sahen, wird die Härte des Röntgenstrahls durch die Wellenlänge bestimmt. Wir haben die Kathodenstrahlen als um so härter bezeichnet, je größer ihre, z. B. in Volt ausgedrückte, siehe (3), Geschwindigkeit ist. Die Bedingung für die Erregung eines Strahls kann folgendermaßen formuliert werden: Die erregenden Strahlen müssen härter sein als die erregten. Dies muß so aufgefaßt werden: erscheinen die charakteristischen Strahlen von der Wellenlänge  $\lambda$  als sekundäre, d. h. werden sie durch Röntgenstrahlen erregt, so muß die Wellenlänge  $\lambda'$  der letzteren kleiner als  $\lambda$  sein. Haben wir aber einen primären Strahl vor uns, so muß die Härte, d. h. die Geschwindigkeit (in Volt) der Kathodenstrahlen eine gewisse Mindestgröße  $V_{\min}$ , die gewissermaßen der Härte des entstehenden Strahls äquivalent ist, übertreffen. Der Zusammenhang zwischen  $V_{\min}$  und  $\lambda$  wird später gezeigt werden. In dem ersten der beiden Fälle entspricht die genannte Bedingung vollkommen dem Stokesschen Gesetz der Fluoreszenz (Bd. II).



Es ist sehr wichtig, folgenden Umstand zu vermerken. Angenommen,  $\lambda'$  oder  $V_{\min}$  hätten den Wert erreicht, der der Bedingung des Auftretens der härtesten Linie (vom kleinsten  $\lambda$ ) einer der Gruppen  $K, L, M, N$  entspricht; dann treten gleichzeitig alle Linien dieser Gruppe auf. Es könnte erwartet werden, daß die weniger harten Linien der betreffenden Gruppe früher auftreten würden, d. h. bei größerem  $\lambda'$  (einem weniger harten erregenden Strahl), oder bei einer Elektronengeschwindigkeit, die kleiner ist als das  $V_{\min}$ , das zum Entstehen des härtesten Strahls dieser Gruppe erforderlich ist.

Die relative Intensität  $J$  der Linien einer gegebenen Gruppe hängt von der Größe  $V \geq V_{\min}$  ab. Sie wächst in Abhängigkeit von  $V$  nach dem Gesetz

$$J = a(V - V_{\min})^{3/2} \dots \dots \dots (5)$$

das von Webster und Clark (1917) gefunden wurde.

**§ 2. Die Arbeiten von Moseley.** Im Dezember 1913 und im April 1914 erschienen zwei unsterbliche Schriften des jungen englischen Forschers H. G. J. Moseley, der 1915 in der Türkei durch eine verrirte Kugel fiel, als er hinter der Front am Telephon arbeitete. Die grundlegenden Schriften, in denen Bohr seine Lehre über den Atombau niedergelegt hat, erschienen im Juli und November 1913. Moseley nimmt die Bohrsche Lehre vollkommen an und gründet auf ihr seine Betrachtungen. Natürlich nahm er dabei jenes Bild des Atombaus, das der Bohrschen Lehre in ihrer ursprünglichen Form entspricht wobei die Elektronenringe eine wichtige Rolle spielten. Wie wir sahen, mußte man später die Idee von solchen Ringen aufgeben. Es ist deshalb nicht verwunderlich, daß einige von Moseleys Vorstellungen und Ableitungen heute, als der Wirklichkeit nicht entsprechend, nicht angenommen werden können. Jedoch werden wir in Anbetracht der großen historischen Bedeutung der beiden Moseleyschen Schriften ihren Inhalt ausführlich darlegen, wobei wir natürlich auf die Gedankengänge hinweisen werden, die später abgeändert werden mußten.

W. H. und W. L. Bragg (Vater und Sohn) haben als erste (Anfang 1913) die Wellenlängen der charakteristischen Strahlen des Platins gemessen. Darauf haben H. G. J. Moseley und C. G. Darwin (Juli 1913) diese Beobachtungen erweitert, indem sie  $\lambda$  für fünf Linien gemessen sowie das kontinuierliche Spektrum des Platins erforscht haben. Endlich hat W. H. Bragg das  $\lambda$  für einige Linien der Spektren von Ni, Wo und Rh gemessen. Aus diesen Arbeiten ging bereits hervor, daß im Röntgenspektrum zwei Liniengruppen  $K$  und  $L$  vorhanden sind. In der ersten Arbeit (Dezember 1913) hat H. G. J. Moseley zuerst gezeigt, daß jede der beiden Gruppen  $K$  und  $L$  vor allem zwei besonders intensive Linien enthält, die er mit  $\alpha$  und  $\beta$  bezeichnete; zuweilen benutzt man für sie auch

die Bezeichnungen  $K_\alpha$  und  $K_\beta$ ,  $L_\alpha$ ,  $L_\beta$ . Die  $\alpha$ -Strahlen sind intensiver, oder, wie manchmal gesagt wird, „heller“ als die  $\beta$ -Strahlen, und ihre Wellenlänge ist größer als die der  $\beta$ -Strahlen. Bezeichnen wir die Wellenlängen mit  $\lambda_\alpha$  und  $\lambda_\beta$  und die Intensitäten mit  $J_\alpha$  und  $J_\beta$ , so haben wir:

$$\lambda_\alpha > \lambda_\beta \text{ und } J_\alpha > J_\beta. \dots \dots \dots (6)$$

In Fig. 16 sind symbolisch dargestellt die vier Strahlen  $\alpha$  und  $\beta$  der Gruppen  $K$  und  $L$ , wobei die Wellenlängen  $\lambda$  als von links nach rechts abnehmend vorausgesetzt sind; die helleren  $\alpha$ -Linien sind durch dickere Linien bezeichnet. Die der gleichen Gruppe ( $K$  oder  $L$ ) angehörenden  $\alpha$ - und  $\beta$ -Strahlen sind einander sehr nahe; ihre Entfernung voneinander wird durch wenige Zehntel eines Ångströms ausgedrückt. Die Entfernung zwischen den Gruppen  $K$  und  $L$

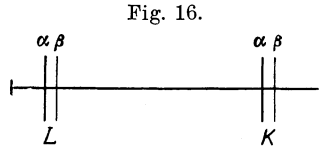


Fig. 16.

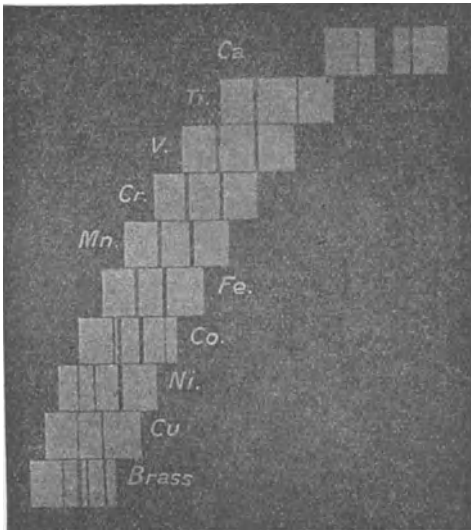
jedoch erreicht für ein gegebenes Element, wie gesagt, einige Oktaven. Als Beispiel bringen wir die Wellenlängen der Strahlen  $K_\alpha$  und  $L_\alpha$  in Ångström für das Zirkonium ( $Z = 40$ ) und für das Silber ( $Z = 47$ )

	Zr (40)	Ag (48)
$K_\alpha$ . . .	0,794	0,650
$L_\alpha$ . . .	6,091	4,170

Moseley fand in der  $L$ -Gruppe außer den Strahlen  $\alpha$  und  $\beta$  noch drei Strahlen, die er mit  $\gamma$ ,  $\epsilon$  und  $\varphi$  bezeichnete. Die  $K$ -Strahlen erforschte er von Al (13) bis zum Ag (47), die  $L$ -Strahlen von Zr (40) bis zum Au (79). Hier eben entdeckte er, daß die  $K$ - und  $L$ -Strahlen sich regelmäßig nach der Seite der abnehmenden Wellenlängen verschieben, wenn man im System der Elemente von einem zum anderen nach zunehmenden Ordnungszahlen übergeht. In Fig. 17 ist die berühmte Zeichnung aus Moseleys erster Arbeit wiedergegeben; hier sind für eine Reihe von Elementen die  $K$ -Linien gezeigt, die so liegen, daß die Wellenlängen von links nach rechts zunehmen (das sichtbare Spektrum liegt weit rechts). Hier bestätigt es sich, daß im periodischen System Co (27) vor Ni (28) steht, obwohl ihre Atomgewichte im umgekehrten Verhältnis stehen. Weiterhin sieht man, daß die Aussendung der Röntgenstrahlen eine Atomerscheinung und daher additiv (erster Band) ist, denn Co, das Spuren von Ni und Fe enthält, ergab auch Linien der beiden letzten Metalle. Das letzte Spektrum unten, vom Messing, enthält Zink- und Kupferlinien. Somit wird die Lage der Röntgenspektren durch die Ordnungszahl  $Z$  des Elementes bestimmt. Eine Erforschung dieser Spektren gibt die Möglichkeit, die Ordnungszahlen aller Elemente fest-

zustellen, wenn einem derselben ein bestimmter Wert  $Z$  zugeschrieben wird. Moseley verfuhr auch so, indem er für Al  $Z = 11$  setzte. Dabei konnte er zum erstenmal sowohl die Gesamtzahl der Elemente

Fig. 17.



bis zum Uran (92), als auch die Ordnungsnummern der bis jetzt noch nicht entdeckten Elemente angeben. In Fig. 18 sind nochmals die  $K$ -Linien für eine Reihe von Elementen von As (33) bis Rh (45) nach Siegbahn gezeigt; die Zahl der Linien ist hier größer als in Fig. 17.

Die Bedeutung der beiden Arbeiten von Moseley liegt nicht nur darin, daß er die entscheidende Rolle der Ordnungszahlen  $Z$  der Elemente aufgedeckt hat. Er fand auch eine allgemeine Formel, die die Schwingungsfrequenz  $\nu$  eines

bestimmten Spektrums des Elementes mit der Ordnungszahl  $Z$  desselben in Zusammenhang bringt. Diesen Zusammenhang drückt er durch die allgemeine Formel von der Gestalt

$$\nu = A(Z - b)^2 \dots \dots \dots (7)$$

aus, wo  $A$  und  $b$  zwei Konstanten, die für alle Elemente gleich, doch für verschiedene Spektrallinien verschieden sind. Für die Linien  $K_\alpha$  und  $L_\alpha$  findet Moseley

$$\left. \begin{array}{l} K_\alpha \dots \dots \dots b = 1, \\ L_\alpha \dots \dots \dots b = 7,4 \end{array} \right\} \dots \dots \dots (7a)$$

Setzt man  $\sqrt{A} = a$ , so kann man (7) in der Gestalt

$$\sqrt{\nu} = a(Z - b) \dots \dots \dots (8)$$

schreiben. Dies bedeutet, daß die Quadratwurzel aus der Schwingungsfrequenz  $\nu$  eine lineare Funktion der Ordnungszahl  $Z$  darstellt. Wir werden später sehen, daß die Formel (8) nicht als ganz genau angesehen werden kann.

Wir wenden uns jetzt zu den theoretischen Betrachtungen, auf Grund deren Moseley bestrebt war, die Notwendigkeit des durch Formel (8) ausgedrückten Zusammenhanges zu beweisen. Er geht von der ursprünglichen Form der Bohrschen Theorie aus, die die Annahme

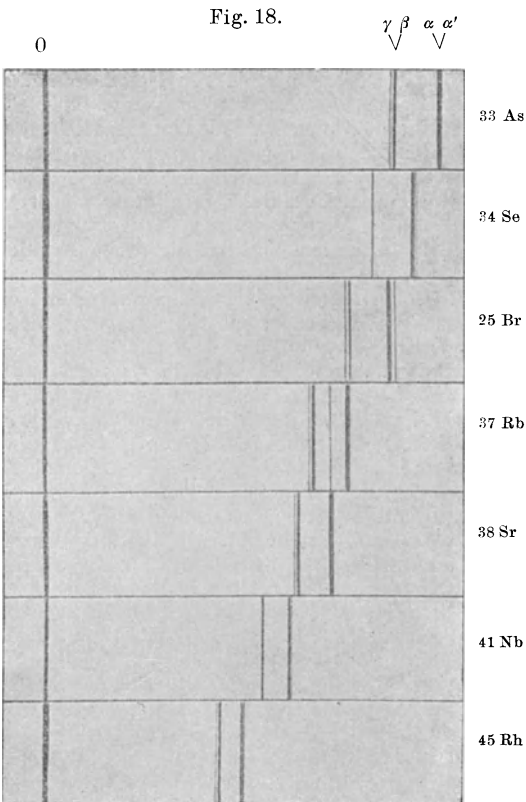
macht, der Atomkern sei von Elektronenringen umgeben, und benutzt die Formel (35 a) des dritten Kapitels

$$\nu_{k,i} = cR(Z - s_p)^2 \left\{ \frac{1}{i^2} - \frac{1}{k^2} \right\} \dots \dots \dots (9)$$

wo  $\nu_{k,i}$  die Schwingungsfrequenz des vom Atom ausgesandten Strahles ist, wenn das Elektron von der  $k$ -ten Bahn auf die  $i$ -te ( $k > i$ ) überspringt;  $c$  ist die Lichtgeschwindigkeit,  $R$  die Rydbergkonstante, siehe (32) des dritten Kapitels; der Ausdruck  $s_p$  hängt von der Zahl  $p$  der Elektronen auf dem Ringe ab, wobei man für  $p_4$  ein  $s_4 = 0,957$  oder annähernd

$$s_4 = 1 \dots (9a)$$

hat, siehe (35) und (35b) des dritten Kapitels. Moseley nahm an, daß der Strahl  $K_\alpha$  beim Sprunge des Elektrons vom zweiten Ringe auf den ersten ( $i = 1, k = 2$ ) erhalten wird und die Linie  $L_\alpha$  beim Sprunge vom dritten Ringe auf den zweiten ( $i = 2, k = 3$ ). Vor allem ist es klar, daß die Formeln (7) und (9) identisch werden, wenn man



$$A = cR \left\{ \frac{1}{i^2} - \frac{1}{k^2} \right\} \dots \dots \dots (9b)$$

$$b = s_p$$

setzt. Führt man für  $i$  und  $k$  die Zahlen ein, die den erwähnten Sprüngen des Elektrons entsprechen, so erhält man

$$\left. \begin{aligned} \text{für } K_\alpha \dots \nu &= \frac{3}{4} cR(Z - b)^2, \\ \text{für } L_\alpha \dots \nu &= \frac{5}{36} cR(Z - b')^2 \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (10)$$

Wir schreiben in der zweiten Formel  $b'$ , denn die Konstante hat für die Strahlen  $K_\alpha$  und  $L_\alpha$  verschiedene Werte. Bezeichnet man die Frequenzen für diese Strahlen mit  $\nu(K)$  und  $\nu(L)$  und führt die abgekürzten Bezeichnungen  $Q(K)$  und  $Q(L)$  ein, so hat man

$$\left. \begin{aligned} \sqrt{\frac{\nu(K)}{\frac{3}{4} c R}} &= Q(K) = Z - b, \\ \sqrt{\frac{\nu(L)}{\frac{5}{36} c R}} &= Q(L) = Z - b' \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (11)$$

Moseley hat die Wellenlängen der Strahlen  $K_\alpha$  und  $L_\alpha$  gemessen, ging zu den Frequenzen  $\nu(K)$  und  $\nu(L)$  über und berechnete die Werte  $Q(K)$  und  $Q(L)$ . Dabei erhielt er

$$Q(K) = Z - 1, \quad Q(L) = Z - 7,4 \dots \dots \dots (11a)$$

siehe (7a). Wir bringen eine Tabelle der Größen  $Q(K)$  und  $Z$  für eine Reihe von Elementen.

	Z	Q(K)		Z	Q(K)		Z	Q(K)
Al . . .	13	12,05	Vd . . .	23	21,96	Cu . . .	29	28,01
Si . . .	14	13,04	Cr . . .	24	22,98	Zn . . .	30	29,0
Cl . . .	17	16,00	Mn . . .	25	23,99	Yt . . .	39	38,1
K . . .	19	17,98	Fl . . .	26	24,99	Zr . . .	40	39,1
Ca . . .	20	19,00	Co . . .	27	26,00	Nb . . .	41	40,2
Ti . . .	22	0,992	Ni . . .	28	27,04	Mo . . .	42	41,2

Wie wir sehen, ist in der Tat mit großer Annäherung

$$Q(K) = Z - 1 \dots \dots \dots (11b)$$

Moseley schließt daraus, daß wir für den  $K_\alpha$ -Strahl, siehe (11),  $b = 1$  und folglich, siehe (9 b),  $s_p = 1$  haben. Indem er dies mit (9 a) vergleicht, erhält er  $s_p = s_4$ , d. h.  $p = 4$ . Moseley schließt, daß auf dem dem Kern am nächsten gelegenen Ringe vier Elektronen kreisen. Außerdem zeigt die Konstanz der Zahlen  $b$  und  $b'$  in (11), daß in der Tat

$$\nu(K) = \nu_{2,1} \quad \text{und} \quad \nu(L) = \nu_{3,2} \dots \dots \dots (11c)$$

ist.

Moseley untersucht zwei Strahlen  $\alpha$  und  $\beta$  der  $K$ -Gruppe und fünf Strahlen  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\epsilon$  und  $\varphi$  der  $L$ -Gruppe. Er beweist, daß auf diese sieben Strahlen sich Formeln von der Gestalt (8) anwenden lassen, d. h. daß  $\sqrt{\nu}$  eine lineare Funktion der Atomzahl  $Z$  darstellt. Somit bestätigt sich in den Hauptzügen die Anwendbarkeit der Bohrschen Theorie auf die Röntgenstrahlen.

Wie wir am Anfang dieses Paragraphen erwähnten, mußte man später einige Überlegungen und Ableitungen von Moseley aufgeben. Die Grundlagen werden aber bis jetzt anerkannt. Hierher gehören der enge Zusammenhang zwischen dem Röntgenspektrum und der Ordnungszahl des Elementes, sowie der Grundgedanke über das Entstehen der Röntgenstrahlen in den dem Kern zunächst gelegenen Gebieten. Als besonders wichtig erweist sich natürlich die Bestimmung der Ordnungszahl  $Z$ , ihre Ermittlung für alle bekannten Elemente, die genaue Angabe der Anzahl der Elemente (92) bis zum U und die Bestimmung der Ordnungszahlen für die noch nicht entdeckten Elemente. Jedoch mußte man, wie wir später sehen werden, die Formel (7) als ungenau bezeichnen, und mußte natürlich die Idee verwerfen, daß  $b = 1$  für den  $K_{\alpha}$ -Strahl auf das Vorhandensein von vier Elektronen auf dem dem Kern zunächst gelegenen Ringe hinweist. Wie wir sahen, mußte überhaupt der Gedanke an die Elektronenringe aufgegeben werden.

**§ 3. Schalen und Energieniveaus.** In diesem Paragraphen haben wir die Absicht, mit vielen Ergänzungen alles, was bereits über die Elektronenschalen und die Energieniveaus gesagt war, zu wiederholen.

Die theoretische Frage nach dem Entstehen der Röntgenstrahlen, die diesen Linien entsprechen, soll dem nächsten Paragraphen vorbehalten bleiben. Vor allem wenden wir uns zu der Frage nach der genauen Festlegung der Terminologie und der Buchstabenbezeichnungen für verschiedene Größen, denen wir begegnen werden. Es stellen nämlich zurzeit die Terminologie und die Bezeichnungen ein derartiges Chaos dar, daß es keine leichte Aufgabe ist, sich darin zurechtzufinden. Ohne zu übertreiben, kann man sagen, daß fast jeder Autor seine eigene Terminologie und eigene Bezeichnungen benutzt. Zuweilen wechselt der gleiche Autor mit der Zeit beides. So bediente sich z. B. A. Sommerfeld in der dritten Auflage (1922) seines Werkes „Atombau und Spektrallinien“ einer Terminologie und bestimmter Bezeichnungen; in der vierten Auflage (1924) jedoch ändert er beides von Grund auf.

Es ist in Kap. 3, § 5 gesagt worden, daß die ursprüngliche Vorstellung von Bohr über die Elektronenringe aufgegeben werden mußte und daß man die Ringe durch Elektronenschalen ersetzte, die man mit den Buchstaben  $K, L, M, N, O, P, Q$  bezeichnet, wobei die  $K$ -Schale dem Atomkern am nächsten ist, und jede folgende von ihm weiter entfernt ist als die vorhergehende. Diese Schalen entsprechen den Perioden des Mendelejeffschen Systems der Elemente. Die Zahl der möglichen Bahnen in jeder Schale, wenn ihr Aufbau vollkommen vollendet ist, ist gleich der Zahl der Elemente, die den Bestand der entsprechenden Periode bilden. Die Elektronenbahnen einer gegebenen Schale können in die dem Atomkern näher gelegenen Schalen tief eindringen. Wir führen

die Begriffe „höher“ und „tiefer“ ein, wobei wir die Richtung vom Kern ab als die Richtung nach oben wählen;  $K$  ist die tiefste,  $Q$  die höchste Schale.

In der ursprünglichen Theorie von Bohr hatten wir für jede mögliche Elektronenbahn eine eigene Quantenzahl, die wir (Kap. 3, § 3) mit  $i$  bezeichneten. Als wir zu den elliptischen Bahnen übergingen (Kap. 3, § 6), führten wir für jede Bahn zwei Quantenzahlen ein, die azimutale  $i_1$  und die radiale  $i_2$ , wobei es sich erwies, daß in den Formeln nur die Summe  $i_1 + i_2$  als Hauptcharakteristik der Bahn und, was besonders wichtig ist, der Atomenergie, siehe (41) und (42), Kap. 3, § 6, vorkommt. Daher führten wir neue Bezeichnungen ein, siehe dortselbst (43),  $n = i_1 + i_2$  für die Hauptquantenzahl und  $k = i_1$  für die azimutale Quantenzahl. Alle Bahnen einer Schale haben dasselbe  $n$ , gleich 1, 2, 3, 4 usw., in der Reihenfolge der Schalen  $K, L, M, N$  usw. Alle Bahnen von gleichen  $n$  und  $k$ , wo  $k = 1, 2, 3 \dots n$  ist, bilden eine Untergruppe der Bahnen  $n_k$ . Die Zahl der Untergruppen beträgt  $n$  und die Zahl der Bahnen derselben Untergruppe kann 8 erreichen, siehe Tabelle auf S. 115. In Kap. 4, § 1 gibt die Formel (3a) eine Übersicht über die Schalen sowie die Anzahl und die Bezeichnungen der Untergruppen.

Die von uns hier benutzten Bezeichnungen ( $n, k$  und  $n_k$ ) wurden von Bohr eingeführt; in der dritten Auflage von A. u. S. (1922) bediente sich Sommerfeld ihrer noch nicht, erst in der vierten Auflage (1924) führt er sie ein, und auch das offenbar, ohne dazu große Lust zu verspüren und nicht ohne einen gewissen Protest und ein Bedauern, daß die radiale Quantenzahl gewissermaßen in den Hintergrund gedrängt erscheint (A. u. S., 4. Aufl., S. 546). Daß man durchaus nicht berechtigt ist, die Bezeichnungen als feststehend zu betrachten, ersieht man z. B. daraus, daß Laue (1922) den Buchstaben  $n$  und  $k$  gerade die entgegengesetzten Bedeutungen zumißt und statt  $n_k$   $k_n$  schreibt, wo  $k$  die Haupt- und  $n$  die azimutale Quantenzahl sein soll (Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften I, 1922, S. 263—264).

Das größte Chaos finden wir aber bis jetzt in den Bezeichnungen der Energieniveaus. Wir begegneten in Kap. 3, § 5 zum erstenmal der Vorstellung von den Energieniveaus, die in den Schalen vorhanden sind, deren Aufbau im gegebenen Atom beendet ist. Wir wiederholen die Übersicht (4) des Kap. 4, § 1 über die Schalen, die Anzahl der Untergruppen und die Zahl der Energieniveaus:

	Schalen						
	$K$	$L$	$M$	$N$	$O$	$P$	$Q$
Hauptquantenzahl $n$ und die Zahl der Untergruppen . .	1	2	3	4	5	6	7
Anzahl der Energieniveaus . .	1	3	5	7	5	3	(?)

(12)

Von der  $O$ -Schale an nimmt die Zahl der Energieniveaus ab, denn sogar in den schwersten Atomen ist der Aufbau der Schalen  $O$ ,  $P$  und  $Q$  noch nicht beendet, wie das aus der Tabelle auf S. 115 zu ersehen ist. Alle Energieniveaus ordnen wir in Gedanken in eine Reihe, beginnend mit dem dem Kern zunächst gelegenen, d. h. in der Reihenfolge der wachsenden Höhe. Je höher das Energieniveau, auf dem das Elektron steht, desto größer ist der Energievorrat im Atom. Dieser Vorrat nimmt ab, wenn das Elektron von einem höheren Niveau auf ein tieferes fällt, wobei die vom Atom verlorene Energie als ein Quantum  $h\nu$  der Strahlungsenergie ausgestrahlt wird. Wir betrachteten die potentielle Energie zweier Ladungen als eine negative Größe (15) statt (15a), siehe Kap. 3, § 2, IV, und daher erhielten wir für die Energie den negativen Ausdruck (26), Kap. 3, § 3. Deshalb nehmen die Terme mit der Entfernung des Energieniveaus vom Atomkern ab. Zusammenfassend: Je höher das Energieniveau, auf dem das Elektron sich befindet, desto größer der Energievorrat des Atoms und desto kleiner der diesem Niveau entsprechende Term.

Wir gehen zu der schlimmen Frage über, wie man die verschiedenen Energieniveaus im Atom bezeichnen soll; solcher Niveaus gibt es in den schwersten Atomen im ganzen 24, siehe (12). Die  $K$ -Schale besitzt nur ein einziges Energieniveau, das eben mit dem Buchstaben  $K$  bezeichnet wird. Die  $L$ -Schale hat aber drei Energieniveaus, die  $M$ -Schale fünf usw. Da fragt man sich: wie soll man sie bezeichnen? Ursprünglich bezeichnete man sie in der Reihenfolge ihrer Entfernung vom Kern, d. h. von unten nach oben, mit den Symbolen

$$K \mid L_1 L_2 L_3 \mid M_1 M_2 M_3 M_4 M_5 \mid N_1 N_2 \dots N_7 \mid \dots \quad (12a)$$

so daß  $L_1$ ,  $M_1$ ,  $N_1$  usw. den tiefsten Niveaus, den kleinsten Energien und den größten Termen der betreffenden Schalen entsprachen. Später ersetzte man aber diese Bezeichnungsweise durch

$$K \mid L_3 L_2 L_1 \mid M_5 M_4 M_3 M_2 M_1 \mid N_7 N_6 \dots N_1 \mid \dots \quad (13)$$

so daß nun  $L_1$ ,  $M_1$ ,  $N_1$  usw. die höchsten Niveaus mit den größten Energien und den kleinsten Termen sind, siehe z. B. A. u. S., 3. Aufl., Fig. 121, S. 625, oder Laue (l. c.), Fig. 1, S. 262. Dabei haben die Autoren in den Tabellen die Energieniveaus stets nach der Reihenfolge (12a) geordnet, behielten dabei aber die Werte, die der Reihe (13) entsprechen, was das Verständnis der Sache sehr erschwerte, siehe z. B. A. u. S., 3. Aufl., Tabelle 53, S. 630 und 631, oder die Dublettreihe, S. 633, oder Laue (l. c.), Tabelle 1, S. 263. Obwohl die Schalen z. B. nach abnehmenden Termen geordnet wurden, schrieb man doch für jede Schale die Niveaus in der Folge der wachsenden Terme. Anders ausgedrückt:



die Schalen wurden von unten nach oben und die Energieniveaus in jeder Schale von oben nach unten geordnet! So war es bis zum Jahre 1924. In der vierten Auflage von A. u. S. (1924) hat Sommerfeld ganz neue, viel rationellere Bezeichnungen eingeführt. Wir müssen sie kennenlernen, obwohl wir nicht wissen können, ob sie allgemein akzeptiert werden. Wir begegnen der neuen Bezeichnungsweise zum erstenmal in Tabelle 10, S. 256; von da ab bedient sich der Autor ihrer ausschließlich; eine Erklärung derselben gibt er aber erst auf S. 311 und 312. Die neue Bezeichnungsweise besteht darin, daß die Buchstaben *K*, *L*, *M*, *N* usw. als Index nicht eine Ziffer, wie in (12 a) und (13), erhalten, sondern zwei. Diese doppelten Indexe haben in allen Schalen die gleiche Reihenfolge, wenn man sich vom Kern entfernt, d. h. von unten nach oben, was eher an (12 a), als an (13) erinnert. Die Ordnung dieser doppelten Indexe ist folgende:

$$11 \quad 21 \quad 22 \quad 32 \quad 33 \quad 43 \quad 44 \quad . . . . \quad (14)$$

Weitere Indexe, wie 54, 55, 65, 66 usw., kommen nicht vor, so daß die Gesamtzahl der Indexe sieben beträgt, d. h. gleich ist der größten Zahl der Energieniveaus, die wir in der *N*-Schale haben, siehe (12). Stellen wir nun die neuen Bezeichnungen den alten (13) gegenüber:

$$\begin{array}{l} \text{Neu: } K \left| L_{11} L_{21} L_{22} \right| M_{11} M_{21} M_{22} M_{32} M_{33} \left| N_{11} N_{21} N_{22} N_{32} N_{33} N_{43} N_{44} \right\} \\ \text{Alt: } K \left| L_3 L_2 L_1 \right| M_5 M_4 M_3 M_2 M_1 \left| N_7 N_6 N_5 N_4 N_3 N_2 N_1 \right\} \end{array} \quad (15)$$

Siegbahn benutzt die alten Bezeichnungen. Es versteht sich von selbst, daß Sommerfeld jetzt auch in den Tabellen alle Energieniveaus in derselben Reihenfolge ordnet, so daß nun sowohl die Schalen als auch die Niveaus die gleiche Reihenfolge haben, d. h. von unten nach oben, wobei die Energie nur anwächst und die Terme nur abnehmen. In dieser Hinsicht ist es interessant, die Tabelle 53 auf S. 630 und 631 der dritten Auflage mit der Tabelle 28 auf S. 304 und 305 der vierten Auflage zu vergleichen; die Tabelle ist dieselbe, doch sind die Rubriken vollständig umgestellt. Noch interessanter ist es, die Dublettreihen (siehe weiter unten) auf S. 633 der dritten und auf S. 311 der vierten Auflage zu vergleichen. Die Klammern sind in umgekehrter Reihenfolge gesetzt, so daß der Leser, der beide Auflagen vergleicht, in Schwierigkeiten gerät. In der *O*-Schale haben wir die Niveaus  $O_{11}$ ,  $O_{21}$ ,  $O_{22}$ ,  $O_{32}$ ,  $O_{33}$ , in der *P*-Schale  $P_{11}$ ,  $P_{21}$ ,  $P_{22}$ . Es sei bemerkt, daß die Differenz zwischen den beiden Indexzahlen gleich Eins oder Null ist, und daß der erste Index gleich dem zweiten oder größer als dieser ist.

Wir wenden uns jetzt zur Erklärung dieser neuen Indexe. Bis jetzt hatten wir es mit der Hauptquantenzahl  $n$  und der azimutalen  $k$  zu tun. Die radiale Quantenzahl braucht nicht eingeführt zu werden, denn sie ist gleich  $n - k$ , siehe z. B. die Formeln (60) und (61) in Kap. 3, § 7. Wo wir sie brauchten, haben wir sie mit  $i_2$  bezeichnet, siehe dortselbst (60 a), (60 b)

und (60 e). Eine genaue Untersuchung der Röntgenspektren hat gezeigt, daß außer  $n$  und  $k$  noch eine dritte Quantenzahl eingeführt werden muß, die bis zum Jahre 1923 (Sommerfeld, Laue, Landé) zum Unterschied von der Hauptquantenzahl  $n$  mit Grundquantenzahl bezeichnet wurde. In der vierten Auflage von A. u. S. jedoch (1924) führt Sommerfeld auf Bohrs und Costers Vorschlag hin statt einer azimuthalen Quantenzahl  $k$  zwei azimuthale Quantenzahlen  $k_1$  und  $k_2$  ein, wobei  $k_1$  der früheren Grundquantenzahl und zugleich der ursprünglichen azimuthalen Quantenzahl  $k$  entspricht. Die Zahlen  $k_1$  und  $k_2$  gehorchen folgenden zwei Bedingungen: beide können nicht größer als die Hauptzahl  $n$  sein; die Zahlen  $k_1$  und  $k_2$  sind entweder einander gleich, oder es ist  $k_1 = k_2 + 1$ , so daß wir erhalten:

$$\left. \begin{array}{l} k_1 \leq n, \quad k_2 \leq n, \\ k_1 = k_2 \quad \text{oder} \quad k_1 = k_2 + 1 \end{array} \right\} \dots \dots \dots (16)$$

Jedes Energieniveau wird durch zwei azimuthale Quantenzahlen  $k_1$  und  $k_2$  charakterisiert, wobei diese Zahlen in allen Niveaus aller Schalen die gleichen sind; sie sind gleich in allen zweiten, gleich in allen dritten Niveaus usw. Gerade diese Werte entsprechen den in der Reihe (14) aufgeführten Zahlenpaaren. Somit haben wir in allen Schalen in den Niveaus

	ersten	zweiten	dritten	vierten usw. Niveaus	}	(16 a)
$k_1 \dots \dots$	1	2	2	3		
$k_2 \dots \dots$	1	1	2	2		

Die gemeinsamen Symbole für die Energieniveaus müssen sein:

$$K, \quad L_{k_1 k_2}, \quad M_{k_1 k_2}, \quad N_{k_1 k_2} \text{ usw. } \dots \dots \dots (16 b)$$

Es ist ganz natürlich, statt  $k_1$  und  $k_2$  die Zahlenwerte (16 a) oder, was dasselbe ist, (14) zu schreiben. Auf diese Weise erhält man eben die in (15) gegebenen neuen Bezeichnungen.

Wir haben der Frage, wie man die Energieniveaus bezeichnen soll, etwas viel Platz eingeräumt, doch geschah dies hoffentlich nicht umsonst. Außer dem, daß unsere Darlegungen geeignet sind, den Übergang von der dritten Auflage von A. u. S. zur vierten zu erleichtern, muß auch bemerkt werden, daß einige Autoren bis in die allerletzte Zeit sich der alten Bezeichnungen bedienen. Es ist möglich, daß sie so weiter fortfahren werden, und man kann nicht wissen, ob die neuen Bezeichnungen der vierten Auflage von A. u. S. allgemein üblich werden. Es sei noch hinzugefügt, daß einige Autoren zwei Arten von Energieniveaus unterschieden, die sie mit  $a$  und  $b$  bezeichneten. Dabei wechseln sich die Niveaus  $a$  und  $b$  in jeder Schale, wenn man von unten nach oben geht, in folgender Reihenfolge ab:

$$b \quad a \quad a \quad b \quad b \quad a \quad a \dots \dots \dots (16 c)$$

Wie wir sahen, gibt es in jeder Schale Untergruppen, die durch das Symbol  $n_k$  charakterisiert werden; ihre Anzahl ist gleich  $n$ . Die Zahl der Niveaus ist aber größer als  $n$ , und es entsteht daher die Frage: Welchen Untergruppen  $n_k$  entsprechen die verschiedenen Energieniveaus? Diese Frage kann nicht als ganz geklärt gelten. Sommerfeld (A. u. S., 4. Aufl., S. 312, Anmerkung) sagt klar, daß  $k$  im Symbol  $n_k$  durch den Buchstaben  $k_1$  ersetzt werden müßte, während Laue (l. c. S. 262, Fig. 1) für  $k$   $k_2$  setzt. Somit erhält man z. B. in der  $M$ -Schale ( $n = 3$ ) folgende Werte von  $n_k$  für die fünf Energieniveaus dieser Schale:

$$\begin{array}{l}
 \text{Energieniveaus} \\
 n_k
 \end{array}
 \left\{ \begin{array}{l}
 \text{Sommerfeld. } M_{11} \quad M_{21} \quad M_{22} \quad M_{32} \quad M_{33} \\
 \text{Laue . . . . . } M_5 \quad M_4 \quad M_3 \quad M_2 \quad M_1 \\
 \text{Sommerfeld. } 3_1 \quad 3_2 \quad 3_2 \quad 3_3 \quad 3_3 \\
 \text{Laue . . . . . } 3_1 \quad 3_1 \quad 3_2 \quad 3_2 \quad 3_3
 \end{array} \right\} \quad (17)$$

Zum Schlusse stellen wir nochmals die neuen Bezeichnungen den alten gegenüber; den Wert der Größen, zu denen die neuen Bezeichnungen gehören, ersieht man ziemlich deutlich aus dem Vorhergegangenen:

$$\begin{array}{l}
 \text{Neu . . . . . } n \quad k \quad n - k \quad k_1 \quad k_2 \\
 \text{Alt . . . . . } k \quad n \quad n' \quad m \quad n
 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{Neu} \\ \text{Alt} \end{array}} \right\} \dots \dots \dots (17a)$$

So sieht die Gegenüberstellung aus, wenn man sich daran hält, was Sommerfeld am Anfang seiner vorhin erwähnten Anmerkung (4. Aufl., S. 312) sagt. Man ersieht aus ihr, daß  $k_2$  der früheren azimutalen Zahl  $k$  entspricht. In der gleichen Anmerkung heißt es aber weiter, daß in  $n_k$   $k = k_1$  gesetzt werden muß, wie dies in (17) gezeigt ist, bei der Betrachtung der Röntgenstrahlen jedoch (siehe weiter unten) hat man  $k = k_2$  zu nehmen.

Wie erwähnt, werden wir im zweiten Teile die neue Theorie von Stoner bringen, durch welche die obige Frage gelöst wird.

**§ 4. Die Strahlen  $K, L, M, N$  und  $\gamma$ .** Wir geben jetzt eine einfache Übersicht der Röntgenstrahlen  $K, L, M, N$  sowie der  $\gamma$ -Strahlen. Auch hier werden wir Bezeichnungen begegnen, die noch nicht festgelegt sind.

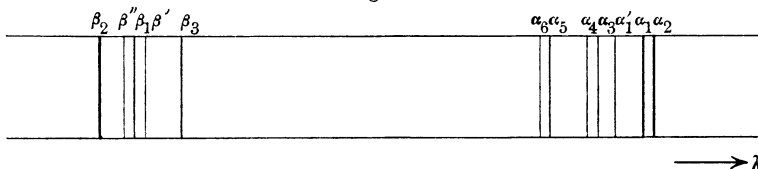
I. Die  $K$ -Strahlen. Moseley berichtete nur von zwei Strahlen,  $\alpha$  und  $\beta$ . Heute sind bereits vier Strahlen erforscht, die Siegbahn und Sommerfeld mit den Buchstaben bezeichnen:

$$\begin{array}{l}
 \text{Siegbahn. . . . } \alpha_2 \quad \alpha_1 \quad \beta_1 \quad \beta_2 \\
 \text{Sommerfeld . . } \alpha' \quad \alpha \quad \beta \quad \gamma
 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{Siegbahn} \\ \text{Sommerfeld} \end{array}} \right\} \dots \dots \dots (18)$$

Es scheint, daß die Bezeichnungen von Siegbahn allgemein benutzt werden, doch bedient sich Sommerfeld in der vierten Auflage von A. u. S. seiner eigenen. Die Linien sind in der Reihenfolge der ab-

nehmenden Wellenlängen eingeführt. Außer diesen vier wurden von einigen Beobachtern noch acht schwache Linien in den Spektren von verschiedenen Elementen, und zwar der leichtesten, von Na (11) bis Va (23), gefunden und einige Linien bis Zn (30). In Fig. 19 ist eine schematische Darstellung von Hjalmar für alle *K*-Linien in der Reihenfolge der anwachsenden Wellenlängen gegeben.

Fig. 19.



Die *K*-Strahlen sind von Na (11) bis Pt (78) sowie für Ur (92) erforscht. Wir bringen einige Wellenlängen in *X*-Einheiten ( $= 10^{-3} \text{ \AA} = 10^{-11} \text{ cm}$ ). Von Na (11) bis P (15) konnten die  $\alpha_2$ - und  $\alpha_1$ -Strahlen nicht getrennt werden; der  $\beta_2$ -Strahl wurde erst von Ti (21) ab beobachtet.

	$\alpha_2$	$\alpha_1$	$\beta_1$	$\beta_2$
11 Na . . . .	11 883,6		11 591	—
15 P . . . .	6 141,7		5 786,1	—
16 S . . . .	5363,75	5360,90	5 021,3	—
21 Sc . . . .	3028,40	3025,03	2 773,94	—
22 Ti . . . .	2746,81	2743,17	2 508,98	2493,7
26 Fe . . . .	1936,51	1932,30	1 752,72	1740,6
30 Zn . . . .	1435,87	1432,06	1 292,71	1281,11
35 Br . . . .	1041,72	1037,68	930,73	918,22
42 Mo . . . .	711,87	707,59	630,75	619,27
50 Sn . . . .	493,88	489,41	434,25	424,72
74 W . . . .	213,52	208,85	184,36	179,40
78 Pt . . . .	190,10	185,28	163,4	158,2

Dessauer und Back (1919) fanden für U:

$$\text{U (92)} \dots \dots \left\{ \begin{array}{l} \alpha_2 \alpha_1 \\ 154 \quad 104 \end{array} \right. \beta_1$$

$\lambda = 104 X = 0,1 \text{ \AA}$  ist die kleinste von den bis jetzt beobachteten Wellenlängen der Röntgenstrahlen (wenn man die  $\gamma$ -Strahlen nicht mitrechnet).

Hier sehen wir, welche Genauigkeit die Messungen der Wellenlängen der Röntgenstrahlen heute erreichen; die zweite Dezimale, d. h. 0,01 *X*, ist gleich  $10^{-5} \text{ \AA} = 10^{-13} \text{ cm}$ ! Weiterhin zeigt die Tabelle, daß die *K*-Strahlen der Elemente von Na bis Pt fast in dem ganzen Gebiet ver-

teilt sind, in dem man bis jetzt überhaupt Röntgenstrahlen fand und ihre Wellenlängen messen konnte.

Wir bringen noch einige Wellenlängen für die schwachen *K*-Linien der Hjalmarschen Tabelle sowie die Bezeichnungen, deren sich dieser Forscher bedient.

	$\alpha'$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	$\alpha_5$	$\alpha_6$	$\beta_3$	$\beta'$	$\beta''$
11 Na . . .	11 835	11 802	11 781	—	—	—	—	—
13 Al . . .	8 285,6	8 264,6	8 253,0	8205,8	8189,2	8025	—	—
14 Si . . .	7 083	7 063,8	7 053,7	7014	7003	6793,3	6744,2	—
19 K . . .	3 718,7	3708,83		—	—	—	—	3442,5

Hjalmar gibt auch die Wellenlängen der  $\beta_3$ -Linien für S, K, Ca, Sc an, die in der vorigen Tabelle fehlen. Erhöht man in einer Röntgenröhre allmählich die Spannung, d. h. die Potentialdifferenz zwischen der Kathode und der Antikathode, wobei entsprechend die Geschwindigkeit der Elektronen des Kathodenstrahls, die auf die Antikathode auftreffen, zunimmt, so erscheinen bei einer bestimmten in Volt ausgedrückten (siehe § 1) Geschwindigkeit alle Linien der *X*-Gruppe gleichzeitig.

II. Die *L*-Strahlen. Moseley hat die Wellenlängen von vier Strahlen gemessen, die er in der Reihenfolge der zunehmenden Härte mit  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\varphi$  und  $\gamma$  bezeichnete. Seine Messungen erstreckten sich auf die Elemente von Zr (40) bis Au (79). Die größte Wellenlänge betrug 6,091 Å für Zr ( $\alpha$ ), die kleinste — 1,078 Å für Au ( $\gamma$ ). Außer diesen vier Strahlen beobachtete Moseley bei einzelnen Elementen noch eine ganze Reihe von schwächeren Linien.

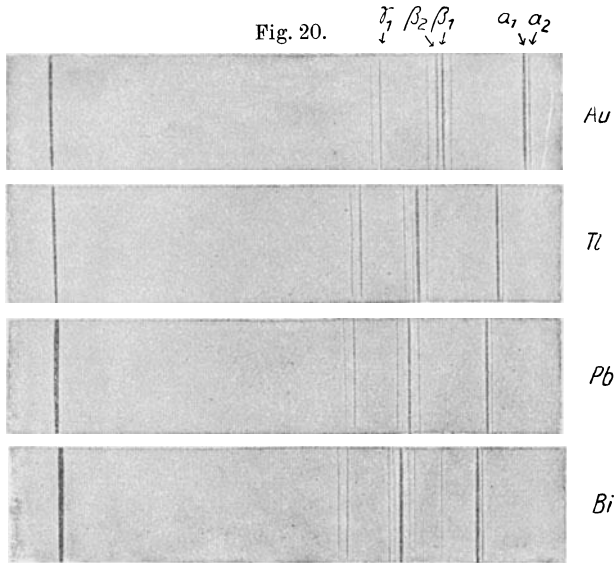
Die *L*-Gruppe besitzt eine bedeutend kompliziertere Struktur als die *K*-Gruppe. Man fand in ihr bis zu 23 verschiedene Linien, und zwar im Wolfram. Bis zum Jahre 1924 waren die *L*-Strahlen für die Elemente Ur (92) bis Cu (29) erforscht, wobei für Cu nur eine Linie,  $\lambda = 13,309$  Å, bekannt war, und dies war die größte gemessene Wellenlänge der Röntgenstrahlen. Das ganze Spektrum der *L*-Strahlen umfaßte das Gebiet von  $\lambda = 0,597$  Å (Ur) bis zu  $\lambda = 13,309$  Å (Cu). 1924 erschien eine Arbeit von Manne Siegbahn und R. Thoräus, denen es gelang, die Wellenlängen der *L*-Strahlen für Ni (28), Co (27) und Fe (26) zu messen, sowie für Cu (29) und Zn (30) genauere Zahlen zu geben. Die Resultate sind in folgender Tabelle verzeichnet (in Å):

Somit ist das Spektrum der Röntgenstrahlen nach der Seite der großen Wellenlängen bis zu  $\lambda = 17,66$  Å erweitert. Da die letzte Linie sehr scharf ist, so hoffen die Autoren, daß es ihnen gelingen wird, in das Gebiet der weichen Strahlen noch weiter vorzudringen.

In Fig. 20 sind die  $L$ -Linien von Au(79), Tl(81), Pb(82) und Bi(83) nach Aufnahmen von Siegbahn und Friman angegeben. Was die Bezeichnungen der  $L$ -Linien anbelangt, so gibt es leider zwei Bezeichnungssysteme, von denen das eine von Sommerfeld herrührt, der die Bezeichnungen von Moseley zugrunde legte, das andere von Siegbahn.

	$\alpha$	$\beta$
Zn (30) . .	12,25	11,99
Cu (29) . .	13,39	13,10
Ni (28) . .	14,65	14,33
Co (27) . .	16,07	15,80
Fe (26) . .	<b>17,66</b>	17,33

Letzterer bedient sich hauptsächlich dreier Buchstaben,  $\alpha, \beta$  und  $\gamma$ , die er mit Zahlenindexen versieht, wobei man Linien von  $\alpha_1$  bis  $\alpha_3$ , ferner



Linien von  $\beta_1$  bis  $\beta_{14}$  und  $\gamma_1$  bis  $\gamma_{10}$  hat. Außerdem sind zwei Linien mit  $\eta$  und  $l$  (die weichste) bezeichnet. Wir stellen die Bezeichnungen der beiden Forscher nebeneinander:

$$\begin{array}{l}
 \text{Siegbahn . . . } \alpha_2 \alpha_1 \beta_1 \beta_2 \beta_3 \beta_4 \beta_5 \beta_6 \gamma_1 \gamma_2 \gamma_3 \gamma_4 \gamma_5 l \eta \} \dots \dots (18a) \\
 \text{Sommerfeld . } \alpha' \alpha \beta \gamma \varphi \varphi' \xi \iota \delta \vartheta \chi \psi \kappa \varepsilon \eta \}
 \end{array}$$

Zum Glück existiert noch eine andere rationelle Bezeichnungsweise, die wir später kennenlernen werden.

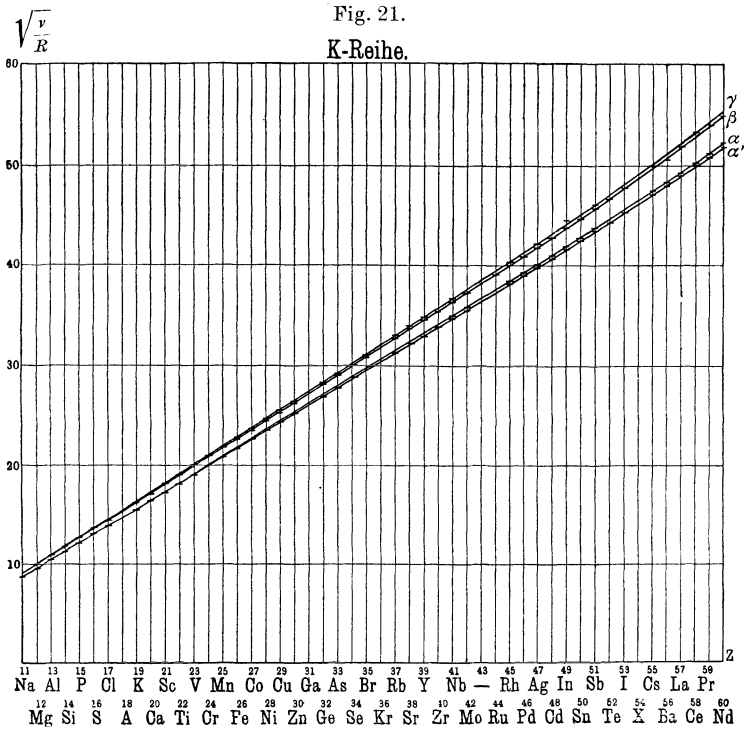
Sämtliche *L*-Linien können in drei Gruppen geteilt werden, wobei alle Linien einer Gruppe bei einer bestimmten Geschwindigkeit der erregenden Elektroden, die jedoch für diese drei Gruppen verschieden ist, gleichzeitig erscheinen. Webster und Clark, sowie Hoyt haben gezeigt, daß für Platin diese drei Gruppen folgende Linien enthalten: Gruppe I  $\lambda$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_1$ ,  $\beta_3$ ,  $\beta_5$ ,  $\beta_7$ , Gruppe II  $\eta_1$ ,  $\beta_1$ ,  $\gamma_1$ , Gruppe III  $\beta_3$ ,  $\beta_4$ ,  $\gamma_7$ . Bei zunehmender Geschwindigkeit der Elektronen erscheinen diese Gruppen in der angegebenen Reihenfolge.

III. Die *M*-Strahlen. Diese Strahlen sind von M. Siegbahn 1916 entdeckt worden. W. Stenström (1918) und später E. Hjalmar (1923) haben sie genau erforscht. W. Stenström fand drei Linien,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , für die Elemente U (92) bis Dy (66). Die Wellenlängen liegen zwischen  $\lambda = 3,9014 \text{ \AA}$  für U und  $9,509 \text{ \AA}$  für Dy. E. Hjalmar erforschte auch die Elemente U bis Dy; dabei gelang es ihm, eine große Zahl von Linien zu finden, z. B. bis zu 17 für U. Die Wellenlängen liegen zwischen  $2,248 \text{ \AA}$  (U) und  $9,923$  für Dy. Im Jahre 1924 erschien die bereits erwähnte Arbeit von M. Siegbahn und R. Thoräus, denen es gelang, in Wolfram 11 Linien zu finden (von  $\lambda = 4,433 \text{ \AA}$  bis  $8,987 \text{ \AA}$ ).

IV. Die *N*-Strahlen. Diese Strahlen sind von V. Delejšek (1922) entdeckt und von E. Hjalmar für U (5 Linien) und Th (5 Linien) genau erforscht worden. Die Wellenlängen liegen zwischen  $\lambda = 8,691 \text{ \AA}$  und  $\lambda = 13,805 \text{ \AA}$ . Außerdem hat E. Hjalmar noch eine Wismutlinie beobachtet, deren  $\lambda = 13,208 \text{ \AA}$  ist.

V. Die  $\gamma$ -Strahlen. Wie wir sahen (Bd. IV, 2, S. 1060, 1. Aufl.) senden radioaktive Stoffe  $\gamma$ -Strahlen aus, die dem allgemeinen Charakter nach entweder mit den uns bekannten Röntgenstrahlen identisch sind, oder im allgemeinen Spektrum der Strahlungsenergie noch weiter als diese liegen und etwa Ultra-Röntgenstrahlen darstellen. Zuerst haben E. Rutherford und N. Andrade 1914 zwei Arbeiten veröffentlicht, in denen sie die Resultate von Wellenlängenmessungen der (relativ) „weichen“  $\gamma$ -Strahlen bringen. In der ersten Arbeit haben sie Ra B und Ra C untersucht, von denen das erste ein Bleiisotop (82), das zweite ein Wismutisotop (93) darstellt. Sie fanden 20 Linien, deren Wellenlängen zwischen  $\lambda = 1,365 \text{ \AA}$  und  $\lambda = 0,793 \text{ \AA}$  schwanken. Scheinbar fallen sie mit verschiedenen Linien der *L*-Gruppe des Bleis und des Wismuts zusammen, so daß man sie für *L*-Strahlen des B- und des C-Radiums halten kann. In der zweiten Arbeit gelang es E. Rutherford und N. Andrade, auch die Wellenlängen von härteren  $\gamma$ -Strahlen, die zum Teil außerhalb des Bereichs der erforschten Röntgenstrahlen ( $0,1 \text{ \AA}$ ) liegen, zu messen. Sie fanden für Ra B und Ra C 13 Strahlen, deren Wellenlängen zwischen  $0,428 \text{ \AA}$  und  $0,072 \text{ \AA} = 72 X$  liegen. Die letzte Zahl ( $\frac{1}{14} \text{ \AA}$ ) haben wir eben als Grenze des Spektrums der Strahlungsenergie in § 1, S. 205, (4a) an-

genommen. Jedoch hat 1921 und 1922 C. D. Ellis auf indirektem Wege die Wellenlängen von  $\gamma$ -Strahlen bestimmt, die vom B-, C'- und D-Radium sowie vom C- und D-Thorium ausgesandt werden. Im B-Radium fand er sechs  $\gamma$ -Strahlen, deren Wellenlängen zwischen  $\lambda = 0,0519 \text{ \AA}$  und  $0,0308 \text{ \AA}$  liegen, sowie im ThD (Bleisotop) acht Strahlen von  $\lambda = 0,0599 \text{ \AA}$  bis  $\lambda = 0,0189 \text{ \AA}$ . Heute muß angenommen werden, daß mit diesen Strahlen nur der Anfang des Ultra-Röntgenspektrums der  $\gamma$ -Strahlen bestimmt ist, und daß die härtesten  $\gamma$ -Strahlen eine



Wellenlänge von etwa  $\lambda = 0,005 \text{ \AA} = 5 \text{ X}$  besitzen! Ihre Entfernung von den bis jetzt gemessenen härtesten Röntgenstrahlen ( $0,1 \text{ \AA}$ ) übertrifft vier Oktaven. Diese äußersten  $\gamma$ -Strahlen entsprechen nicht den uns bekannten Röntgenstrahlen *K*. Es ist öfters die Frage nach der Existenz einer *J*-Gruppe der Röntgenstrahlen aufgeworfen worden, die härter sind als die *K*-Strahlen. Doch ist ihr Vorhandensein auf experimentellem Wege nicht bewiesen worden und theoretisch ist es, wie wir in der Folge sehen werden, wenig wahrscheinlich.

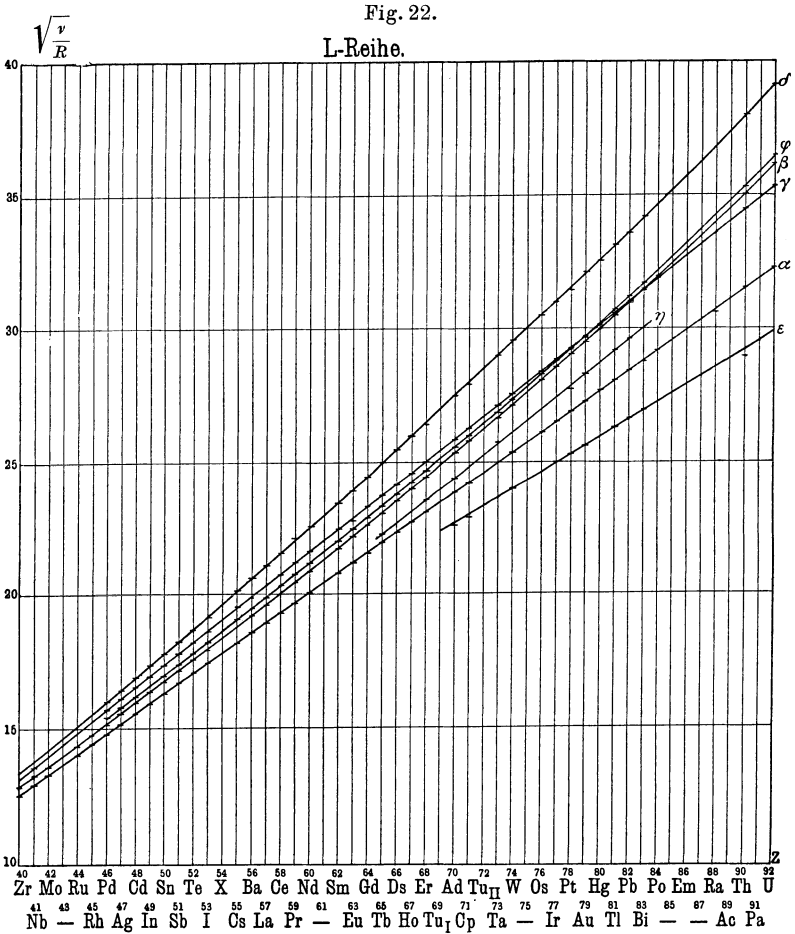
Nachdem wir die verschiedenen Gruppen der Röntgenstrahlen kennengelernt haben, können wir an die Nachprüfung einer von Moseley auf-



gestellten Formel herantreten. Wir sahen in § 2, daß dieser Forscher die Formel (8)

$$\sqrt{\nu} = a(Z - b) \dots \dots \dots (19)$$

aufgestellt hat, worin  $\nu$  die Schwingungsfrequenz ist, die einem bestimmten Strahl der Gruppen  $K$  oder  $L$  entspricht,  $Z$  die Ordnungszahl des Ele-



mentes,  $a$  und  $b$  zwei Konstanten, wobei es sich gezeigt hat, daß für einen  $K_\alpha$ -Strahl  $b = 1$ , für einen  $L_\alpha$ -Strahl  $b = 7,4$  ist. Die Formel besagt, daß  $\sqrt{\nu}$  eine lineare Funktion der Ordnungszahl  $Z$  des Elementes ist. Nach Moseleys Idee ist die Größe  $b$  gleich dem  $s_p$  der ursprünglichen Theorie von Bohr, siehe (9). Wie wir sahen, mußte diese Idee aufgegeben werden, da sie auf der Annahme der Existenz von Elektronenringen fußt. Doch

gibt auch die moderne Anschauung über den Atombau die Möglichkeit, eine Formel von der Gestalt (19) zu behalten, wenn auch nur als Annäherung. Sie kann folgendermaßen begründet werden. Die Zahl  $Z$  ist gleich der Kernladung des Atoms, doch wird die elektrische Kraft, die auf einen Punkt in einiger Entfernung vom Kern einwirkt, bestimmt durch die Ladung  $Z$  und die Ladungen der Elektronen, die sich zwischen dem Kern und dem betreffenden Punkt bewegen. Diese Elektronen schwächen die Wirkung des Kerns, sie beschirmen und verdecken ihn, gewissermaßen seine Ladung vermindernd. Diese Verminderung kommt eben darin zum Ausdruck, daß in den Formeln für die Schwingungsfrequenzen  $\nu$  ein Faktor  $Z - b$  statt  $Z$  erscheint. Eine solche Erklärung der Formel (19) zeigt, daß sie wohl schwerlich auf Genauigkeit Anspruch erheben kann. Jetzt sind uns aber die Schwingungsfrequenzen  $\nu$  für verschiedene Linien der Gruppen  $K$  und  $L$  bekannt, und somit können wir die Formel (19) einer Prüfung unterwerfen. Dies ist in den Fig. 21 und 22 geschehen, wo die Abszissen die Ordnungszahlen der Elemente und die Ordinaten die Größen  $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$  ( $R$  ist die Rydbergkonstante) für verschiedene Linien der Gruppen  $K$  (Fig. 21) und  $L$  (Fig. 22) darstellen. Wie wir sehen, kommt sogar in der Fig. 21 die durch die Formel (19) gegebene lineare Abhängigkeit nicht zum Ausdruck; die Linien sind etwas gebogen, und zwar nach der Seite der Abszissenachse gewölbt. In Fig. 22 tritt dies noch klarer zutage, was man schon daraus ersieht, daß die Linien sich gegenseitig schneiden. Somit ist bewiesen, daß die von Moseley gegebene Formel (19) nur annähernd richtig ist. Beide Figuren sind dem Buche von Sommerfeld entnommen.

**§ 5. Die Entstehung der Röntgenstrahlen und ihre Systematik. Einige allgemeine Fragen.** Das Kapitel der Lehre von den Röntgenstrahlen, das den Fragen nach ihrer Entstehung und besonders nach ihrer Systematik gewidmet ist, ist heute derartig angewachsen, daß es sehr vieler Seiten bedürfen würde, wollte man es einigermaßen ausführlich darlegen. Wir glauben jedoch, daß wir in diesem Falle, ohne Nachteil für unsere Leser, weniger eine Vollständigkeit der Darlegung anzustreben haben, als eine möglichst genaue Formulierung jener Grundprinzipien, auf denen die moderne Lehre von der Entstehung der Röntgenstrahlen aufgebaut ist. Zahlreiche, mannigfaltige und teilweise äußerst komplizierte Einzelheiten lassen wir fort.

Die Frage nach der Entstehung der einzelnen Linien im Spektrum der Röntgenstrahlen ist heute klarer und vielseitiger gelöst, als die gleiche Frage bezüglich der sichtbaren und ultravioletten Strahlen. Die Ursache ist in folgendem zu suchen. Im vorhergehenden wurde ge-

zeigt, daß die sichtbaren und die ultravioletten Strahlen verschiedene Veränderungen in der äußeren Elektronenschale des Atoms, die noch nicht vollendet und in verschiedenen Elementen völlig verschieden aufgebaut ist, zur Quelle haben. Die Röntgenstrahlen entstehen dagegen infolge von Veränderungen, die in den dem Atomkern zunächst gelegenen Schalen vor sich gehen. Diese Schalen besitzen in allen Elementen, in denen sie überhaupt vorkommen, d. h. deren Ordnungszahl  $Z$  nicht zu klein ist, gleichen Aufbau, und darin liegt die Ursache, daß das Spektrum der Röntgenstrahlen in allen Elementen, in denen sie überhaupt vorkommen, das gleiche ist.

Röntgenstrahlen entstehen, wenn sich von einer der inneren Elektronenschalen des Atoms ein Elektron losreißt. Ein solches Elektron wird bis zur Peripherie des Atoms geschleudert, denn alle Zwischenschalen sind gefüllt und haben für das Elektron keinen Platz. Wir übergehen die Frage nach einem möglichen Aufenthalt des Elektrons in einer unvollendeten Schale (Kap. 4, § 1). Ein Hinausschleudern des Elektrons kann durch einen Stoß seitens eines von außen aufliegenden Elektrons hervorgerufen werden, wie z. B. in Röntgenröhren beim Auftreffen der Kathodenstrahlen auf die Oberfläche der Antikathode oder unter Einwirkung eines Stromes von Strahlungsenergie, die auf das Heben des Elektrons bis zur Peripherie des Atoms aufgewandt wird. Wir wissen, daß jedes der Elektronen, die den Atomkern umgeben, einem der in § 3 ausführlich betrachteten Energieniveaus angehört. Die Arbeit des Hinausschleuderns des Elektrons wird bestimmt durch die Differenz zwischen der Energie des Niveaus, auf dem es sich befand, und der Energie an der Peripherie des Atoms. Wir erinnern daran, daß wir die erste als negative Größe nahmen, die zweite aber gleich Null setzten, wenn das Elektron aus dem Bereich des Atoms hinausgeschleudert wird.

Der Platz des hinausgeschleuderten Elektrons bleibt nicht leer; er wird von einem Elektron besetzt, das von einem der Energieniveaus irgend einer „höher gelegenen“ Schale übertritt. Bei diesem Übergang verringert sich die Atomenergie um eine gewisse Größe, die wir mit  $J_1 - J_2$  bezeichnen wollen; dann gibt uns die Formel

$$h\nu = J_1 - J_2 \dots \dots \dots (20)$$

wo  $h$  die Plancksche Konstante ist, die Frequenz  $\nu$  des entstehenden Röntgenstrahls. Die den Atomkern umgebenden Elektronenschalen haben wir mit den Buchstaben  $K, L, M, N, O, P, Q$  und mit den gleichen Buchstaben auch die Gruppen der Röntgenstrahlen  $K, L, M$  und  $N$  bezeichnet. Der Grund ist einfach: wenn unter Einfluß einer äußeren Einwirkung der  $K$ -Schale ein Elektron entrissen wird, dabei natürlich in einer sehr großen Zahl von Atomen, so daß Übergänge der

Elektronen von den höher gelegenen Energieniveaus auf den freien Platz in der *K*-Schale stattfinden, so entsteht eben die Gruppe der Röntgenstrahlen, die wir mit dem Buchstaben *K* bezeichnet haben. Wird ein Elektron der *L*-Schale entrissen, so ergeben die Elektronenübergänge von den höher gelegenen Energieniveaus zur *L*-Schale die Röntgenstrahlen der *L*-Gruppe. Das gleiche bezieht sich auch auf die Schalen *M* und *N* und die entsprechende Entstehung der Röntgenstrahlen *M* und *N*. Überhaupt können wir sagen, daß alle Strahlen einer Gruppe beim Fall der Elektronen auf ein und dieselbe Elektronenschale von höher gelegenen Energieniveaus entstehen. Es ist äußerst wichtig, gleich an dieser Stelle auf folgenden Umstand hinzuweisen. Die *K*-Schale hat nur ein einziges Energieniveau. In der *L*-Schale gibt es ihrer drei, und es ist nicht gleichgültig, welchem von ihnen das dem Atom entrissene Elektron angehörte, denn der Fall der Elektronen von den höher gelegenen Niveaus der Schalen *M*, *N*, *O*, *P* usw. erfolgt offenbar auf dasselbe Niveau der *L*-Schale, die das Elektron einbüßte. Es ist klar, daß die Differenz  $J_1 - J_2$  in Formel (20) davon abhängen wird, zu welchem der drei Niveaus der *L*-Schale das Elektron von demselben höher gelegenen Energieniveau übergeht. In der *M*-Schale haben wir fünf, in der *N*-Schale sieben Niveaus; die Wellenlängen der entstehenden Strahlen der Gruppen *M* und *N* müssen davon abhängen, welchem von diesen Niveaus das entrissene Elektron ursprünglich angehörte, denn auf dieses fallen von den höher gelegenen Schalen die Ersatzelektronen.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß jeder Röntgenstrahl durch die zwei Energieniveaus charakterisiert wird, zwischen denen der Übergang des Elektrons, welches das durch äußere Einwirkung dem Atom entrissene ersetzen soll, stattfindet. Das, was man unter Systematik der Röntgenstrahlen versteht, besteht in der genauen Feststellung der zwei Energieniveaus, die jeden dieser Strahlen charakterisieren. Die Systematik ist beendet, wenn diese zwei Energieniveaus für alle Röntgenstrahlen bestimmt sind. Es muß gesagt werden, daß heute diese Aufgabe als fast vollständig gelöst gelten kann, wie das aus dem Weiteren zu ersehen ist. Mit dem soeben Gesagten hängt jene rationelle Methode der Bezeichnung der einzelnen Linien im Spektrum der Röntgenstrahlen zusammen, die wir in § 4 erwähnten. In (18) und (18a) sind die Bezeichnungen von Sommerfeld und von Siegbahn einander gegenübergestellt; sie sind schwer zu behalten und ziemlich willkürlich. Die rationelle Bezeichnung der Röntgenstrahlen besteht in einer einfachen Nebeneinanderstellung jener zwei Energieniveaus, die den gegebenen Strahl charakterisieren. Es ist zu verstehen, daß eine solche Bezeichnungsweise die Benennung der Strahlen durch mehr oder

weniger willkürliche Buchstaben erst dann vollständig verdrängen wird, wenn die Systematik der Röntgenstrahlen beendet sein wird, d. h. wenn die zwei entsprechenden Energieniveaus für alle Strahlen bekannt sind. Doch sind schon jetzt für die überwiegende Mehrzahl der Röntgenlinien die ihnen entsprechenden zwei Energieniveaus genau festgestellt, so daß die volle Möglichkeit besteht, die rationelle Bezeichnungsweise der Röntgenstrahlen in weitem Ausmaß zu benutzen. Auch hier ist die Bezeichnungsmethode nicht bei allen Autoren die gleiche; doch tut das in diesem Fall der Sache keinen Abbruch. Natürlich entsteht der Unterschied vor allem dadurch, daß die Bezeichnung der Niveaus bei verschiedenen Autoren nicht gleich ist, siehe (15). Sommerfeld setzt zwischen die Symbole der zwei Niveaus einen Pfeil, z. B.

$$L_{21} \rightarrow K, M_{32} \rightarrow L_{32}, O_{21} \rightarrow L_{11}, N_{43} \rightarrow M_{33}, O_{21} \rightarrow M_{32}, O_{32} \rightarrow N_{22} \text{ usw.}$$

Siegbahn, der natürlich für die Niveaus seine eigenen Bezeichnungen benutzt, stellt die Symbole nebeneinander (ohne Pfeil), und zwar an erster Stelle das Niveau, auf welches das Elektron übergeht, so daß z. B. die Bezeichnungen aller Strahlen der  $L$ -Gruppe mit dem Buchstaben  $L$  beginnen, und zwar versehen mit einem Index, der dem Niveau der  $L$ -Schale, auf welches das Elektron übergeht, entspricht. Die vorhin angeführten Beispiele der Strahlen werden nach Siegbahn folgendermaßen bezeichnet, siehe (15):

$$K L_2, L_1 M_3, L_3 O_4, M_1 N_2, M_2 O_4, N_5 O_2 \text{ usw.}$$

(die  $O$ -Schale hat fünf Niveaus). Im übrigen ist es gleichgültig, in welcher Reihenfolge man die Niveaus schreibt, denn das Elektron geht stets von einem höheren Niveau auf ein tieferes über. Statt  $L_1 M_2$  könnte man auch  $M_2 L_1$  schreiben, denn es ist klar, daß das Elektron von  $M_2$  auf  $L_1$  übergeht. Bezeichnet man die Strahlen mit griechischen Buchstaben, siehe (18) und (18a), so muß man oft noch einen Buchstaben hinzusetzen, um die Gruppe, zu der der Strahl gehört, zu kennzeichnen, z. B. (nach Sommerfeld) Strahl  $K\beta$ ,  $L\beta$ ,  $L\varphi$  usw.

Nachdem wir die allgemeinen Bedingungen für das Entstehen der Röntgenstrahlen betrachtet haben, können wir für das in § 4 über das gleichzeitige Auftreten aller Linien der  $K$ -Gruppe und das Auftreten der Linien der  $L$ -Gruppe, gewissermaßen in drei Etappen, Gesagte eine Erklärung geben. Nehmen wir an, die Röntgenstrahlen werden durch das Auftreten der Elektronen eines Kathodenstrahles auf die Antikathode hervorgerufen. Solange die in Volt ausgedrückte (§ 1) Geschwindigkeit dieser Elektronen nicht groß genug ist, reicht ihr Stoß nicht aus, um der  $K$ -Schale ein Elektron zu entreißen. Bei allmählich zunehmender Geschwindigkeit wird aber die Energie dieser Elektronen so groß, daß sie mstande ist, eines der Elektronen der  $K$ -Schale bis zur Peripherie des

Atoms zu schleudern. Sobald dies geschehen ist, beginnen die Elektronen von verschiedenen höher gelegenen Energieniveaus auf die  $K$ -Schale überzugehen; wir setzen natürlich voraus, daß einer sehr großen Zahl von Atomen ein Elektron entrissen wurde. Diese Übergänge, die symbolisch mit  $KA_i$  bezeichnet werden können, wo  $A$  eine der Schalen  $L$ ,  $M$ ,  $N$  usw. und  $i$  der das Energieniveau der  $A$ -Schale bestimmende Index ist, bewirken eben, daß alle Röntgenstrahlen der  $K$ -Gruppe gleichzeitig ausgesandt werden. Für die  $L$ -Schale und die Aussendung der Strahlen der  $L$ -Gruppe gestaltet sich die Sache komplizierter, denn in dieser Schale hat man drei Energieniveaus [indem wir uns der Sommerfeldschen Bezeichnungen bedienen, werden wir zuweilen die von Siegbahn in Klammern beifügen, siehe (15)]:  $L_{11}(L_3)$ ,  $L_{21}(L_2)$ ,  $L_{22}(L_1)$ . Davon ist das letzte das höchste, und es bedarf der geringsten Arbeit, um ihm ein Elektron zu entreißen; diese Arbeit ist größer für die  $L_{21}$ -Schale und noch größer für die  $L_{11}$ -Schale. Daraus folgt, daß bei einer allmählichen Erhöhung der Geschwindigkeit der Elektronen des Kathodenstrahls zuerst ein Hinausschleudern von Elektronen von den  $L_{22}(L_1)$ -Niveaus der Antikathodenatome statthat, wodurch diejenigen Strahlen der  $L$ -Gruppe auftreten, die allgemein mit  $L_{22}A_i$  bezeichnet werden, wo  $A$  einer der Buchstaben  $M$ ,  $N$ ,  $O$ ,  $P$  usw. ist und  $i$  einer der Indexe, welche die Energieniveaus der  $A$ -Schale charakterisieren. Bei weiterer Erhöhung der Geschwindigkeit der Elektronen des Kathodenstrahles tritt der Moment ein, wo den  $L_{21}(L_2)$ -Niveaus ein Elektron entrissen wird, und dann erscheinen gleichzeitig alle Strahlen der  $L$ -Gruppe, deren Sammelbezeichnung  $L_{21}A_i$  ist. Endlich, bei noch größerer Geschwindigkeit der wirksamen Elektronen, wird auch den  $L_{11}(L_3)$ -Niveaus ein Elektron entrissen, und es erscheinen die Linien  $L_{11}A_i$ .

Betrachten wir noch eine interessante Tatsache, die bei eingehendem Studium der Röntgenspektren zutage tritt. In diesen sind nämlich Dubletts vorhanden, d. h. Paare solcher Linien, bei denen die Differenz  $\Delta\nu$  der Schwingungsfrequenzen die gleiche ist. Es zeigt sich, daß man zwei Arten von Dubletts zu unterscheiden hat; sie erscheinen nur in denjenigen Gruppen der Röntgenstrahlen, die Schalen mit mehr als einem Energieniveau entsprechen. Sie können nur in den Gruppen  $L$ ,  $M$  und  $N$  vorkommen; die  $K$ -Strahlen enthalten strenggenommen keine Dubletts. Die Entstehung dieser Dubletts ist leicht zu erklären; sie sind für die  $L$ -Strahlen ausführlich erforscht und darum beziehen wir die Erklärung auf diese. In der  $L$ -Schale haben wir die Energieniveaus  $L_{22}(L_1)$  und  $L_{21}(L_2)$ ; es sei  $A_i$  eines der Energieniveaus der höher gelegenen Schalen  $M$ ,  $N$ ,  $O$  usw. Formel (20) zeigt, wie die Schwingungsfrequenz  $\nu$  des entstehenden Strahles von den Atomenergien abhängt, die den zwei Niveaus, zwischen denen das Elektron übergeht,

entsprechen. Wir wollen die zwei Strahlen betrachten, die bei Elektronenübergängen von ein und demselben Niveau  $A_i$  auf die beiden Niveaus  $L_{22}$  und  $L_{21}$  auftreten, und es mögen ihre Schwingungsfrequenzen  $\nu_1$  und  $\nu_2$  sein, wo offenbar  $\nu_2 > \nu_1$  ist, denn das Niveau  $L_{21}$  liegt tiefer als das Niveau  $L_{22}$ . Formel (20) liefert die leicht verständlichen Ausdrücke

$$h\nu_2 = J(A_i) - J(L_{21}) \quad \text{und} \quad h\nu_1 = J(A_i) - J(L_{22}).$$

Daraus wird

$$h(\nu_2 - \nu_1) = h\Delta\nu = -\{J(L_{21}) - J(L_{22})\} \dots \dots (21)$$

Das Minuszeichen rührt daher, daß wir übereingekommen sind, die Energien als negative Größen zu betrachten. In dem für  $\Delta\nu$  gegebenen Ausdruck (21) kommt die Größe  $J(A_i)$  nicht mehr vor. Dies besagt, daß  $\Delta\nu$  von dem Niveau der Schalen  $M, N, O$  usw., von denen die Elektronen auf die Niveaus  $L_{22}$  und  $L_{21}$  übergangen, nicht abhängt. Welches auch das ursprüngliche Niveau  $A_i$  gewesen sein mag, man erhält die gleiche Differenz  $\Delta\nu$  zwischen den Schwingungsfrequenzen der zwei entstehenden Strahlen. Man hat auf diese Weise Dubletts, die man als  $L$ -Dubletts bezeichnen kann.

Dubletts der zweiten Art erhält man, wenn die Elektronen von zwei verschiedenen Niveaus  $A_i$  und  $A_k$  auf das gleiche Niveau der  $L$ -Schale übergehen. Ohne die Gedankengänge zu wiederholen, die uns zu der Formel (21) geführt haben, sehen wir, daß die Differenz  $\Delta\nu$  der Schwingungszahlen von zwei Röntgenstrahlen, die bei diesen beiden Übergängen entstehen, von dem Niveau der  $L$ -Schale, zu dem die Elektronen von den Niveaus  $A_i$  und  $A_k$  übergehen, nicht abhängt. Auf diese Weise erhält man die Dubletts der zweiten Art im Spektrum der  $L$ -Gruppe. Man kann sie mit  $A$ -Dubletts bezeichnen, in Spezialfällen mit  $M$ -Dubletts,  $N$ -Dubletts usw. der  $L$ -Schale oder der Gruppe der  $L$ -Strahlen.

Es ist klar, daß die  $K$ -Strahlen keine Dubletts der ersten Art enthalten können, denn die  $K$ -Schale hat nur ein einziges Energieniveau; es gibt keine  $K$ -Dubletts. Man kann jedoch, wenn auch nicht mit vollem Recht, von Dubletts der zweiten Art sprechen, z. B. von  $L$ -Dubletts,  $M$ -Dubletts usw. der  $K$ -Schale, wenn man die zwei Strahlen im Auge hat, die beim Übergang der Elektronen von zwei verschiedenen Niveaus der gleichen Schale  $L, M, N$  usw. auf die  $K$ -Schale entstehen. Man versteht leicht, daß zwischen den Zahlen  $\Delta\nu$  der verschiedenartigen erwähnten Dubletts einfache Beziehungen bestehen müssen. Wir begnügen uns mit einem Beispiel. Die Differenz  $\Delta\nu$  für das  $L$ -Dublett der  $K$ -Schale, das aus den Strahlen  $KL_{22}$  und  $KL_{21}$  besteht, muß gleich sein der Differenz  $\Delta\nu$  eines beliebigen  $L$ -Dubletts von der Gestalt  $L_{22}A_i$  und  $L_{21}A_i$ , wo  $A_i$  das Symbol eines der Niveaus der

Schalen  $M, N, O$  usw. darstellt, so daß für beide Dubletts die Differenz  $\Delta\nu$  durch die Differenz zwischen den Energien der Niveaus  $L_{22}$  ( $L_1$ ) und  $L_{21}$  ( $L_2$ ) bestimmt wird.

Von den Fragen ganz allgemeinen Charakters bleiben uns noch zwei zu betrachten. Der Röntgenstrahl entsteht bei einem Fall des Elektrons von einem gewissen Anfangsenergieniveau auf ein gewisses Endenergieniveau. Alle Linien, die einem und demselben Endenergieniveau entsprechen, können in eine Reihe nach wachsender Härte, d. h. nach zunehmender Schwingungsfrequenz oder nach abnehmender Wellenlänge  $\lambda$  geordnet werden. Diese Reihe entspricht einem folgerichtigen Wachsen der Entfernung zwischen zwei Niveaus, d. h. der Annäherung des Anfangsniveaus an die Peripherie des Atoms. Diese letzte Linie wollen wir als Grenzlinie bezeichnen. Sie entsteht bei einem Übergang des Elektrons von dem letzten im Atom vorhandenen Energieniveau an der Peripherie, das vom Atomkern am weitesten entfernt ist. Nehmen wir an, im Atom seien zum mindesten die Schalen  $K, L, M, N$  und  $O$  vorhanden und bezeichnen wir symbolisch mit  $A$  das für alle Linien der betrachteten Reihe gleiche Endenergieniveau. Man erhält die Grenzlinie, wenn das Elektron von dem äußersten Niveau  $B$  der letzten Schale auf das Niveau  $A$  fällt, aus dem das Elektron, durch äußere Einwirkung auf das Atom, geschleudert war. Das  $h\nu$  dieser Kopflinie ist gleich der Differenz zwischen den Energien, die dem äußersten Niveau  $B$  und dem Niveau  $A$  entsprechen. Dieselbe Differenz ist gleich der Energie, die aufgewandt werden muß, um das Elektron vom  $A$ -Niveau auf das äußerste Niveau  $B$  zu heben. Doch unterscheidet sich diese Energie nur wenig von derjenigen, die erforderlich ist, um das Elektron vom  $A$ -Niveau völlig aus dem Bereich des Atoms hinauszuschleudern. Daraus erhält man folgendes Resultat: Die Größe  $\Delta\nu$  der Grenzlinie ist nur um wenig kleiner als die Energie, die erforderlich ist, um dem  $A$ -Niveau ein Elektron zu entreißen und dadurch das Erscheinen der gesamten Linien der gegebenen Reihe zu bewirken.

Von allgemeinen Fragen betrachten wir die nach dem Fehlen der Absorptionsspektren der Röntgenstrahlen. Angenommen, eine Schicht irgend eines Stoffes sende eine bestimmte Reihe von Röntgenstrahlen aus, wenn sie von Elektronen eines Kathodenstrahls getroffen wird. Wenn durch eine solche Schicht „weiße“ Röntgenstrahlen hindurchgehen, die ein kontinuierliches Spektrum ergeben, zeigt es sich, daß nach dem Durchgang durch die Schale in diesem Spektrum die Strahlen, die die betreffende Schale auszusenden imstande ist, nicht fehlen. Der Stoff absorbiert nicht die Röntgenstrahlen, die er aussendet. Um den Grund dieser Tatsache zu erfassen, erinnern wir uns, wie die Absorptionsspektren der sichtbaren (und ultravioletten) Strahlen entstehen.



Wie wir wissen, entstehen diese Strahlen in der äußeren Hülle des Atoms, wenn eines der Elektronen von einer der „möglichen“ äußeren Bahnen  $A$  auf eine andere tiefer gelegene  $B$  fällt, wobei ein Quantum  $h\nu$  des Strahles von der Wellenlänge  $\lambda = c:\nu$ , mit  $c$  als Lichtgeschwindigkeit, entsteht. Gehen durch den Stoff weiße Strahlen, unter denen auch  $\lambda$ -Strahlen vorhanden sind, so wird in jedem Atom auf das Heben des Elektrons von der Bahn  $B$  auf die Bahn  $A$  ein Quantum dieses Strahles verwandt. Somit wird der  $\lambda$ -Strahl durch den betreffenden Stoff absorbiert, und im Spektrum des weißen Lichtes erscheint an der Stelle, wo im Emissionsspektrum desselben Stoffes sich eine helle Linie (Kirchhoffsches Gesetz) befand, eine dunkle Linie. Kehren wir zu den Röntgenstrahlen zurück. Man erhält sie, wenn unter Einfluß einer äußeren Einwirkung das Elektron aus der inneren Schale  $A$  zur Peripherie des Atoms geschleudert wird. In den Zwischenschalen kann es nicht verweilen, denn sie sind alle mit Elektronen gefüllt. An seine Stelle in der  $A$ -Schale tritt ein Elektron aus einer der höher gelegenen Schalen  $B$ , wobei ein Quantum  $h\nu$  des Röntgenstrahles von der Wellenlänge  $\lambda$  entsteht. Gehen durch denselben Stoff „weiße“ Röntgenstrahlen, die auch den  $\lambda$ -Strahl enthalten, so kann das Quantum dieses Strahles nicht auf das Heben des Elektrons von der  $A$ -Schale auf die  $B$ -Schale verwandt werden, denn diese letztere ist gefüllt. Somit werden Röntgenstrahlen, die auf erwähnte Art entstehen, nicht absorbiert und man kann das entsprechende Absorptionsspektrum nicht erhalten. Absorbiert werden nur Strahlen, deren Quanten groß genug sind, um ein Elektron von einem beliebigen Energieniveau bis zur Peripherie des Atoms zu heben. Auf diese Frage werden wir später zurückkommen.

In der Lehre von den sichtbaren und ultravioletten Spektren lernten wir das Auswahlprinzip kennen. Dasselbe besagte, daß nur solche Übergänge der Elektronen von einer Bahn auf eine andere möglich sind, d. h. tatsächlich vorkommen, für die die azimutale Quantenzahl  $k$  sich um  $+1$  oder  $-1$  ändert. Ein analoges, jedoch etwas verwickelteres Auswahlprinzip besteht auch für das Auftreten von Röntgenstrahlen. Auch hier erweisen sich nicht alle Übergänge von einem Energieniveau auf ein anderes als möglich. Nehmen wir z. B. die Schalen  $M$  und  $L$ . In der ersteren sind fünf Energieniveaus vorhanden, in der zweiten drei. Es könnte scheinen, daß dank den Übergängen der Elektronen von der  $M$ -Schale zur  $L$ -Schale 15 verschiedene Strahlen der  $L$ -Gruppe entstehen müßten. Dies stimmt jedoch nicht, denn das Auswahlprinzip verringert bedeutend die Zahl der „möglichen“ Übergänge und folglich der entstehenden  $L$ -Strahlen. Wie wir sahen, muß die azimutale Quantenzahl  $k$  durch zwei Quantenzahlen  $k_1$  und  $k_2$  ersetzt werden, deren Zahlenwerte in (15) und die relativen Größen in (16)

gegeben sind. Mögliche Übergänge der Elektronen werden durch folgende zwei Regeln bestimmt, in denen das Auswahlprinzip auf dem Gebiete der Röntgenstrahlen zum Ausdruck kommt:

$$\left. \begin{array}{l} \text{I. Die Zahl } k_2 \text{ kann sich nur um } +1, 0 \text{ und } -1 \text{ ändern,} \\ \text{II. die Zahl } k_1 \text{ kann sich nur um } +1 \text{ und } -1 \text{ ändern.} \end{array} \right\} \quad (22)$$

Die intensivsten Linien erhält man bei den Übergängen

$$k_2 \rightarrow (k_2 + 1) \quad \text{und} \quad k_1 \rightarrow (k_1 + 1) \dots \dots \quad (22a)$$

Ein Vergleich zwischen diesem und dem früher betrachteten Prinzip zeigt, daß auf dem Gebiete der Röntgenstrahlen die Zahl  $k_1$  die Rolle spielt, die im übrigen Spektrum der azimuthalen Quantenzahl  $k$  zufällt. Jedoch spielt, wie Sommerfeld (A. u. S., 4. Aufl., S. 312) zeigt, in einigen Fällen (Dublettenlehre) die Zahl  $k_2$  die Rolle der Zahl  $k$ .

Die Hauptquantenzahl  $n$ , die die Nummer der Schale, gerechnet vom Kern ab, bestimmt, siehe (12), unterliegt keiner Bedingung, die (22) gleiche. Das Elektron kann auf die gegebene Schale von einer beliebigen höher gelegenen übergehen. Es ist ersichtlich, daß  $n$  nur kleiner werden kann, so daß wir bei einem Übergang von der  $n$ -Schale auf die  $n'$ -Schale ein  $n' < n$  haben müssen. Scheinbar gibt es aber doch eine einschränkende Regel, die im übrigen mit der Ungleichheit  $n' < n$  übereinstimmt. Es ist nämlich niemals ein Übergang  $n \rightarrow n$  beobachtet worden, d. h. ein Übergang von einem Energieniveau zu einem anderen in der gleichen Schale. Coster suchte nach der Linie, die dem Übergang  $L_{22} \rightarrow L_{11}$  ( $L_1 \rightarrow L_3$ ) entsprechen müßte, konnte sie aber nicht finden.

**§ 6. Die Bestimmung der Energieniveaus.** Im vorhergehenden mußten wir beständig von Energieniveaus sprechen, deren Bezeichnungen nach Sommerfeld und nach Siegbahn in (15) gegeben sind. Einem jeden Niveau entspricht eine bestimmte Energie  $J$ , die wir als negative Größe betrachten, denn wir haben die Energie außerhalb des Atoms gleich Null gesetzt. Formel (20) bestimmt die Schwingungsfrequenz  $\nu$  oder die Wellenlänge  $\lambda$  des Strahles, der beim Fall des Elektrons von einem Niveau auf ein anderes entsteht. Die genaue Bestimmung aller 24 Niveaus in den Schalen  $K, L, M, N, O$  und  $P$ , dabei für alle Elemente, stellt eine äußerst wichtige Aufgabe dar, die heute schon als zum größten Teil gelöst betrachtet werden kann. Wir wollen jetzt die Methoden besprechen, die zur Bestimmung der Energieniveaus führen, doch bemerken wir schon an dieser Stelle, daß ein jedes Niveau auf dreierlei Art charakterisiert werden kann: durch eine bestimmte Voltzahl  $V$ , durch eine bestimmte Wellenlänge  $\lambda$  und durch einen bestimmten

Term. Zwischen diesen drei Größen bestehen einfache Zusammenhänge, die wir weiter unten angeben werden. Es versteht sich von selbst, daß bei der Bestimmung der verschiedenen Energieniveaus die Formel (20) eine Hauptrolle spielen muß. Da die Frequenzen  $\nu$  für alle Röntgenstrahlen bekannt sind, so erscheinen dadurch auch sehr viele Energiedifferenzen als bekannt, und das kann offenbar als Leitfaden bei der endgültigen Bestimmung der Größen dienen, mit denen wir die einzelnen Energieniveaus charakterisieren, oder, anders ausgedrückt, die uns als Maß für die Energien dieser Niveaus dienen. Wir gehen jetzt zur Betrachtung der Methoden der Bestimmung der Energieniveaus in den Atomen von verschiedenen Elementen über.

I. Die Energie  $J$ , die einem beliebigen Niveau entspricht, ist gleich, siehe (20), der Energie, die aufgewandt werden muß, um ein Elektron von diesem Niveau aus dem Bereich des Atoms zu schleudern. Werden die Röntgenstrahlen durch Stöße seitens der Elektronen eines Kathodenstrahls hervorgerufen, so ist dieselbe Energie gleich der lebendigen Kraft  $\frac{1}{2} m v^2$  dieser Elektronen bei ihrem Auftreffen auf die Antikathode. Daraus folgt, daß die Energie des Niveaus durch die Geschwindigkeit  $v$  oder die Potentialdifferenz  $V$  zwischen Anode und Antikathode charakterisiert werden kann, wie dies in § 1 durch die Formeln (1), (1b), (2) und (3), sowie in Tabelle (4) gezeigt ist, wo  $V$  als in Volt ausgedrückt angenommen ist. Die Größe  $V$  stellt jene Anregungsspannung in der Röntgenröhre dar, bei der alle Röntgenstrahlen, die dem betrachteten Energieniveau entsprechen, gleichzeitig erscheinen. Würden wir  $V$  messen, so könnten wir  $v$  bestimmen und darauf  $\frac{1}{2} m v^2$ , das dem gesuchten Energieniveau gleich ist. Jedoch hat die hier angedeutete Methode nur theoretisches Interesse, denn praktisch läßt sie sich nicht verwerten.

Die genaue Bestimmung der Anregungsspannung  $V$  ist nämlich mit großen Schwierigkeiten verknüpft. Es muß auch hinzugefügt werden, daß für die Schalen  $L$ ,  $M$  usw. die Differenzen der Energieniveaus einer Schale nicht groß sind und daß ein einzelnes Auftreten von Linien, die verschiedenen Niveaus einer Schale angehören, bis jetzt nur in der  $L$ -Schale für Pt, siehe § 4, II, Versuche von Webster und Clark sowie Hoyt, beobachtet werden konnte. Die Größen  $V$  sind heute natürlich für alle Niveaus, deren Energien auf anderen Wegen bestimmt wurden, bekannt. Doch erhielt man diese  $V$  durch Berechnung nach einer später zu betrachtenden Methode. Um einen gewissen Begriff von den Größen  $V$  (in Volt) zu geben, entnehmen wir einige Zahlen einer Tabelle, die Siegbahn (Spektroskopie der Röntgenstrahlen, 1924, S. 230) für das  $K$ -Niveau und für die höchsten Niveaus  $L_{22}$  ( $L_1$ ),  $M_{33}$  ( $M_1$ ) und  $N_{44}$  ( $N_1$ ), siehe (15), der Schalen  $L$ ,  $M$  und  $N$  gibt. Die Spannungen  $V$  sind in Kilovolt angegeben.

	$K$	$L_{22} (L_1)$	$M_{33} (M_1)$	$N_{44} (N_1)$
92 U . . . . .	115,0	21,7	5,54	1,44
80 Hg . . . . .	82,9	14,8	3,57	0,82
74 W . . . . .	69,3	12,1	2,81	0,59
68 Er . . . . .	57,5	9,73	2,22	0,45
56 Ba . . . . .	37,4	5,99	1,29	0,25
50 Sn . . . . .	29,1	4,49	0,88	0,13
46 Pd . . . . .	24,4	3,64	0,67	0,08
40 Zr . . . . .	18,0	2,51	0,43	0,05
35 Br . . . . .	13,5	1,77	—	—
30 Zn . . . . .	9,65	1,20	—	—
20 Ca . . . . .	4,03	—	—	—
11 Na . . . . .	1,07	—	—	—

Diese Zahlen zeigen, wie rasch die Energie eines und desselben Niveaus abnimmt, wenn man von den schweren Atomen zu den leichteren übergeht, d. h. nach abnehmenden Ordnungszahlen der Elemente. Zu verstehen ist dies rasche Abnehmen der Zahlen für  $V$ , wenn man im gegebenen Atom von Niveau zu Niveau in Richtung zur Atomperipherie schreitet; die Energie der höchsten Schale muß von Null wenig verschieden sein, d. h. von der Energie in einem Punkte außerhalb des Atoms.

II. Es möge  $A$  das Symbol eines der Energieniveaus sein, dem eine Reihe von Strahlen, die beim Fall der Elektronen von höher gelegenen Niveaus auf das Niveau  $A_i$  entstehen, entspricht, und es seien  $\lambda$  die Wellenlänge und  $h\nu_m$  das Quantum des härtesten (kleinstes  $\lambda$  und größtes  $\nu$ ) von diesen Strahlen, der dem Fall des Elektrons vom höchsten Niveau auf das Niveau  $A_i$  entspricht. Dieselbe Größe  $h\nu_m$  bestimmt die zum Heben des Elektrons vom Niveau  $A_i$  auf das höchste Niveau erforderliche Arbeit. Diese Arbeit ist nur um ein wenig kleiner als die zum Hinausschleudern des Elektrons vom Niveau  $A_i$  aus dem Bereich des Atoms nötige, d. h. die Arbeit, die wir als Charakteristik des Energieniveaus  $A_i$  bestimmen wollen. Diese Arbeit kann man als das Quantum  $h\nu_i$  eines Strahles von der Wellenlänge  $\lambda_i$  darstellen. Hier ist  $\nu_i$  etwas größer als  $\nu_m$  und  $\lambda_i$  etwas kleiner als  $\lambda_m$ . Somit zeigt es sich, daß das Energieniveau durch eine gewisse Wellenlänge  $\lambda$  (wir lassen den Index fort) charakterisiert werden kann. Doch haben wir eben gesehen, daß das Energieniveau auch durch eine gewisse Voltzahl  $V$  charakterisiert werden kann. Suchen wir den Zusammenhang zwischen den Größen  $V$  und  $\lambda$ ; nehmen wir an,  $\lambda$  sei in Längeneinheiten  $X = 10^{-11}$  cm ausgedrückt. Die Energie eines auf die Antikathode auftreffenden Elektrons beträgt  $eV$ , siehe (1) § 1, wo  $e$  die Ladung des Elektrons bedeutet. Eben diese Energie wird auf das Hinausschleudern

des Elektrons aus dem betrachteten Energieniveau verbraucht; sie muß gleich sein einem Quantum  $h\nu$  des Strahles  $\lambda_i$ . Auf diese Weise erhalten wir

$$eV = h\nu = h \frac{c}{\lambda},$$

wo  $c$  die Lichtgeschwindigkeit ist. Daraus wird

$$V\lambda = \frac{hc}{e} \dots \dots \dots (23)$$

Hier müssen  $V$  und  $e$  in elektromagnetischen Einheiten,  $\lambda$  und  $c$  in Zentimetern ausgedrückt werden, während  $h$  die Plancksche Konstante ist, gleich  $6,547 \cdot 10^{-27}$ ;  $e = 1,592 \cdot 10^{-20}$ , siehe erstes Kapitel (18),  $e = 3 \cdot 10^{10}$ . Drückt man  $V$  in Volt aus, so verkleinert sich der Zahlenwert um  $10^8$ mal, so daß man  $10^8 V$  statt  $V$  setzen muß. Drückt man ferner  $\lambda$  in X-Einheiten aus, so wird der Zahlenwert der Wellenlänge  $10^{11}$ mal größer, so daß man  $10^{-11} \lambda$  für  $\lambda$  zu setzen hat. Führt man in (23) für  $h$ ,  $c$  und  $e$  diese Zahlenwerte ein, so hat man

$$10^8 V \cdot 10^{-11} \lambda = \frac{6,547 \cdot 10^{-27} \cdot 3 \cdot 10^{10}}{1,592 \cdot 10^{-20}}$$

Daraus erhält man die leicht zu behaltende Formel

$$V\lambda = 1234 \cdot 10^4 \dots \dots \dots (24)$$

wo  $V$  in Volt,  $\lambda$  in X-Einheiten ausgedrückt sind.

Drückt man  $V$  in Volt und  $\lambda$  in Ångström aus, so erhält man

$$V \text{ (Volt)} \lambda \text{ (Å)} = 12340 \dots \dots \dots (24a)$$

denn es ist  $1 \text{ Å} = 1000 \text{ X}$ . Formel (24) kann, wenn  $\lambda$  bekannt ist, zur Berechnung von  $V$  dienen. Auf diesem Wege erhielt man die Zahlen der letzten Tabelle (S. 235), wo  $V$  in Kilovolt ausgedrückt ist.

Wie wir sahen, ist die Größe  $\lambda$  in (24), die wir oben mit  $\lambda_i$  bezeichneten, nur wenig kleiner als die Wellenlänge  $\lambda_m$  des härtesten der Röntgenstrahlen, die beim Hinausschleudern des Elektrons vom gegebenen Energieniveau  $A_i$  entstehen. Daraus folgt, daß wir mit nur geringem Fehler  $\lambda_m$  für die Charakteristik des Energieniveaus nehmen und darauf nach Formel (24)  $V$  in Volt berechnen können. Auf diesem Wege fand man z. B. die Größen  $V$  für die Niveaus  $L_{11} (L_3)$ ,  $L_{21} (L_2)$  und  $L_{22} (L_1)$  der  $L$ -Schale. Wir sahen (§ 4, II), daß Hoyt für Platin bestimmt hat, welche von den  $L$ -Strahlen diesen drei Niveaus entsprechen. Aus der Wellenlänge der härtesten Strahlen dieser drei Gruppen berechnete man die entsprechenden  $V$ , wobei man (für Platin) in Kilovolt (KV) erhielt:

$$L_{11} \text{ 12,0 KV, } \quad L_{21} \text{ 11,6 KV, } \quad L_{22} \text{ 10,2 KV} \dots (24b)$$

III. Wir kommen jetzt zu der äußerst interessanten Methode der Bestimmung der Energieniveaus in verschiedenen Elektronenschalen, d. h. zur Bestimmung der diesen entsprechenden Wellenlängen  $\lambda$  (oder  $\lambda_i$ , siehe oben). Man kann sagen, daß diese Methode die Niveaus unmittelbar sichtbar macht. Wir nahmen bis jetzt an, daß die Röntgenstrahlen unter Einwirkung der Stöße seitens der Elektronen der Kathodenstrahlen entstehen. Wenn aber, wie wir wissen, auf den gegebenen Stoff Röntgenstrahlen auftreffen, so entstehen sogenannte sekundäre Röntgenstrahlen. In diesem Falle tritt vor allem eine Erscheinung auf, die man als eine photoelektrische bezeichnen kann, d. h. ein Entreißen von Elektronen aus Atomen unter Einwirkung der Strahlungsenergie, deren Rolle hier die primären Röntgenstrahlen spielen. Wenn die entrissenen Elektronen einem der inneren Energieniveaus der Atome angehörten, so beginnen Übergänge der Elektronen von höher gelegenen Niveaus auf die freigewordenen Plätze und es entstehen infolgedessen auch jene Röntgenstrahlen (sekundäre), die dem Niveau entsprechen, welches ursprünglich unter Einwirkung der primären Röntgenstrahlen ein Elektron verlor. Nach der von Einstein (Kap. 11) aufgestellten Theorie der photoelektrischen Erscheinungen können wir behaupten, daß ein Quantum des auf den gegebenen Stoff auftreffenden Röntgenstrahls auf die Arbeit des Entreisens eines Elektrons aus dem von uns mit  $A_i$  bezeichneten Energieniveau verausgabt wird. Diese Arbeit haben wir in der Gestalt  $h\nu_i$  dargestellt, wo die Frequenz  $\nu_i$  als die gesuchte Charakteristik des Niveaus  $A_i$  erscheint, deren Rolle auch die Wellenlänge  $\lambda_i$ , gleich  $c:\nu_i$ , mit  $c$  als Lichtgeschwindigkeit, spielen kann. Es seien jetzt  $\lambda$  und  $\nu$  die Wellenlänge und die Frequenz eines auf den Stoff auftreffenden primären Röntgenstrahls. Aus dem Gesagten folgt, daß ein Entreißen des Elektrons aus dem Niveau  $A_i$  nur unter der Bedingung möglich ist, daß das Quantum  $h\nu$  des primären Strahles nicht kleiner ist als das Quantum  $h\nu_i$  des Strahles  $\lambda_i$ , der das Niveau  $A_i$  charakterisiert; oder, einfacher ausgedrückt,  $\nu$  darf nicht kleiner als  $\nu_i$  oder  $\lambda$  nicht größer als  $\lambda_i$  sein. Somit erfolgt das Entreißen eines Elektrons, wenn

$$\lambda \leq \lambda_i \dots \dots \dots (25)$$

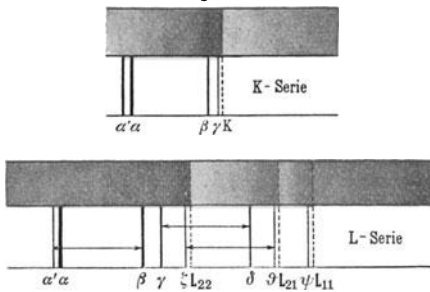
ist.

Nehmen wir an, auf eine dünne Platte aus dem zu untersuchenden Stoff treffen „weiße“ Röntgenstrahlen auf, d. h. ein kontinuierliches Spektrum. In § 5 haben wir bereits über einen solchen Fall gesprochen und hatten erklärt, woher die Röntgenstrahlen das übliche Absorptionsspektrum nicht ergeben.

Jetzt wollen wir sehen, was geschehen muß, wenn auf die Platte weiße Röntgenstrahlen auftreffen, deren Wellenlängen nach beiden Seiten nicht zu weit von  $\lambda_i$  abweichen. Alle Strahlen, für die  $\lambda > \lambda_i$

und somit das Quantum  $h\nu$  kleiner als das Quantum  $h\nu_i$  ist, können das Elektron aus dem Niveau  $A_i$  nicht hinausschleudern. Ihre Energie wird nicht verausgabt und sie gehen frei durch die Platte, wenn man die teilweise Zerstreuung, der die Strahlen im Innern der Platte unterworfen sind, nicht beachtet. Dafür vollbringen alle Strahlen mit  $\lambda \ll \lambda_i$  das Hinausschleudern der Elektronen aus den Niveaus  $A_i$  der Atome der Platte. Dabei wird ihre Energie auf die Arbeit dieses Hinausschleuderns verbraucht, d. h. sie werden absorbiert. Somit müssen weiße Röntgenstrahlen nach dem Durchgang durch die Platte ein Spektrum ergeben, das eine kontinuierliche Absorptionsbande enthält, deren Grenze von seiten der wachsenden Wellenlängen gerade bei der Wellenlänge  $\lambda_i$  liegt. Auf der

Fig. 23.



Photographie dieses Spektrums erscheint die Grenze der Absorptionsbande zuweilen sehr scharf, so daß die das Energieniveau  $A_i$  charakterisierende Größe  $\lambda_i$  ziemlich genau bestimmt werden kann. In Fig. 23 ist eine schematische Darstellung einer solchen Photographie gegeben. Der obere Teil bezieht sich auf die  $K$ -Gruppe, der untere auf die  $L$ -Gruppe. Die Wellenlängen nehmen von links nach rechts ab, so daß man sich die untere Hälfte als von der oberen nach links gelegen denken muß.

Die Photographie ist so wiedergegeben, wie man sie unmittelbar erhält. Dies bedeutet, daß die dunklen Stellen in Fig. 23 den Strahlen entsprechen, die durch die Platte gegangen sind, und die hellen den Absorptionsbanden, die rechts von der die Wellenlänge  $\lambda_i$  bestimmenden Grenze liegen. In Fig. 23 erscheinen die Energieniveaus  $K$ ,  $L_{11}$ ,  $L_{21}$  und  $L_{22}$  gewissermaßen sichtbar. Da die photographische Platte AgBr enthält, so sieht man auf den Photographien gewöhnlich die Absorptionsbanden des Silbers und des Broms. Die dem Energieniveau der  $K$ -Schale entsprechende Grenze der Bande liegt bei  $\lambda_i = 0,482$  (Ag) und  $0,916 \text{ \AA}$  (Br); die härtesten Linien der  $K$ -Gruppe haben als Wellenlängen  $\lambda_m = 0,485$  und  $0,918 \text{ \AA}$ ; wie wir sehen, ist  $\lambda_i$  in der Tat nur wenig kleiner als  $\lambda_m$ . Es sei bemerkt, daß die Grenze der Absorptionsbande nicht immer scharf hervortritt.

Es erweist sich, daß die Grenze, besonders bei leichten Elementen, eine ziemlich komplizierte „Struktur“ besitzt; man beobachtet neben ihr einzelne dunkle oder helle Linien. Kossel (1920) erklärt ihr Erscheinen damit, daß ein z. B. der  $K$ -Schale entrissenes Elektron auf einer

der „möglichen“ Bahnen, die außerhalb der Peripherie des nicht erregten Atoms liegen, verweilen kann.

Wie wir sahen, kann das Energieniveau  $A_i$  durch die Voltzahl  $V$  oder durch die Wellenlänge  $\lambda_i$ , der eine Frequenz  $\nu_i$  entspricht, charakterisiert werden. Sehr oft werden die Niveaus auf etwas andere Weise bestimmt, nämlich durch die Größe des Terms

$$\frac{\nu_i}{R} = \frac{c}{R \lambda_i} \dots \dots \dots (26)$$

wo  $R$  die Rydbergkonstante ist und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit. Ist  $\nu$  die Schwingungsfrequenz eines der Röntgenstrahlen, so ist  $\nu : R$  gleich der Differenz zwischen den Termen jener zwei Energieniveaus, zwischen denen der Übergang des den gegebenen Strahl erregenden Elektrons stattfindet.

IV. Es gibt noch andere Möglichkeiten der Bestimmung der Energieniveaus, doch halten wir uns bei ihnen nicht auf. Ihre Darlegung findet man bei M. Siegbahn in „Spektroskopie der Röntgenstrahlen“, 1924, S. 214.

**§ 7. Die Systematik der Strahlen *K*, *L*, *M* und *N*. Die  $\gamma$ -Strahlen.**

Heute kann man die Systematik der Röntgenstrahlen als fast vollendet betrachten. Für die überwiegende Mehrzahl der Strahlen können die zwei Energieniveaus angegeben werden, zwischen denen der Übergang des Elektrons stattfindet und deren Bezeichnungen, nebeneinandergesetzt, rationale Bezeichnungen der Strahlen selbst ergeben. Wir begnügen uns mit einem einfachen Aufzählen.

I. Die *K*-Strahlen. Wir wiederholen die Buchstabenbezeichnungen der Linien nach Sommerfeld und nach Siegbahn, siehe (18); die rationellen Bezeichnungen schreiben wir gleichfalls auf zwei Arten, siehe (15).

Sommerfeld	Siegbahn	Sommerfeld	Siegbahn
$\alpha'$	$\alpha_2$	$L_{21} \rightarrow K$	$K L_2$
$\alpha$	$\alpha_1$	$L_{22} \rightarrow K$	$K L_1$
$\beta$	$\beta_1$	$M_{22} \rightarrow K$	$K M_3$
$\gamma$	$\beta_2$	$N_{22} \rightarrow K$	$K N_5$

Das Entstehen von einigen schwächeren Linien wird später bei Betrachtung des sogenannten Funkenspektrums der Röntgenstrahlen besprochen werden.

II. Die *L*-Strahlen. Die Systematik der *L*-Strahlen ist, wie aus folgender Tabelle ersichtlich, auch vollkommen beendet; die Bezeichnungen sind die gleichen, wie in (18a).



Sommerfeld	Siegbahn	Sommerfeld	Sommerfeld	Siegbahn	Sommerfeld
$\left. \begin{matrix} \alpha' \\ \alpha \end{matrix} \right\}$	$\alpha_2$	$M_{32} \rightarrow L_{22}$	$\epsilon$	—	$N_{11} \rightarrow L_{22}$
$\left. \begin{matrix} \alpha \\ \beta \end{matrix} \right\}$	$\alpha_1$	$M_{33} \rightarrow L_{22}$	$\kappa$	$\gamma_5$	$N_{11} \rightarrow L_{21}$
$\left. \begin{matrix} \beta \\ \gamma' \end{matrix} \right\}$	$\beta_1$	$M_{32} \rightarrow L_{21}$	$\lambda$	$\beta_7$	$O_{11} \rightarrow L_{22}$
$\left. \begin{matrix} \gamma' \\ \gamma \end{matrix} \right\}$	—	$N_{32} \rightarrow L_{22}$	$\mu$	$\gamma_8$	$O_{11} \rightarrow L_{21}$
$\left. \begin{matrix} \gamma \\ \delta \end{matrix} \right\}$	$\beta_2$	$N_{33} \rightarrow L_{22}$	$\left\{ \begin{matrix} \varphi \\ \varphi \end{matrix} \right.$	$\beta_4$	$M_{21} \rightarrow L_{11}$
$\left. \begin{matrix} \delta \\ \zeta' \end{matrix} \right\}$	$\gamma_1$	$N_{32} \rightarrow L_{21}$	$\left\{ \begin{matrix} \varphi \\ \varphi \end{matrix} \right.$	$\beta_3$	$M_{22} \rightarrow L_{11}$
$\left. \begin{matrix} \zeta' \\ \zeta \end{matrix} \right\}$	—	$O_{32} \rightarrow L_{22}$	$\left\{ \begin{matrix} \chi' \\ \chi \end{matrix} \right.$	$\gamma_2$	$N_{21} \rightarrow L_{11}$
$\left. \begin{matrix} \zeta \\ \vartheta \end{matrix} \right\}$	$\beta_5$	$O_{33} \rightarrow L_{22}$	$\left\{ \begin{matrix} \chi \\ \chi \end{matrix} \right.$	$\gamma_3$	$N_{22} \rightarrow L_{11}$
$\left. \begin{matrix} \vartheta \\ \epsilon \end{matrix} \right\}$	$\gamma_6$	$O_{32} \rightarrow L_{21}$	$\left\{ \begin{matrix} \psi' \\ \psi \end{matrix} \right.$	—	$O_{21} \rightarrow L_{11}$
$\left. \begin{matrix} \epsilon \\ \eta' \end{matrix} \right\}$	$\epsilon$	$M_{11} \rightarrow L_{22}$	$\left\{ \begin{matrix} \psi \\ \psi \end{matrix} \right.$	$\gamma_4$	$O_{22} \rightarrow L_{11}$
	$\eta$	$M_{11} \rightarrow L_{21}$			

Die entsprechenden rationalen Bezeichnungen von Siegbahn lassen sich auf Grund von (15) leicht aufschreiben. In § 5 sprachen wir von zwei Arten Dubletts. In der ersten Rubrik sind alle  $L$ -Dubletts durch eckige Klammern (auf der rechten Seite) verbunden. Wir haben hier Elektronenübergänge von einem und demselben Niveau der Schalen  $M$ ,  $N$  oder  $O$  auf zwei verschiedene Niveaus der  $L$ -Schale. Mit runden Klammern (links) sind die  $M$ -,  $N$ - oder  $O$ -Dubletts der  $L$ -Schale zusammengefaßt. Hier gehen die Elektronen von zwei verschiedenen Niveaus der Schalen  $M$ ,  $N$  oder  $O$  auf ein und dasselbe Niveau der  $L$ -Schale über. So sind  $\alpha' \alpha$  und  $\varphi' \varphi$   $M$ -Dubletts,  $\gamma' \gamma$  und  $\chi' \chi$   $N$ -Dubletts,  $\zeta' \zeta$  und  $\psi' \psi$   $O$ -Dubletts der  $L$ -Schale.

Ganz kurz erwähnen wir noch eine Frage. Die Dubletts der ersten Art, d. h. die  $L$ -Dubletts, können ihrerseits auch von zweierlei Art sein. Sommerfeld bezeichnete sie früher als reguläre und irreguläre Dubletts. In der vierten Auflage von A. u. S. nennt er sie relativistische Dubletts und Abschirmungsdubletts. Ihre Herkunft ist ganz verschieden. Die relativistischen  $L$ -Dubletts, zu denen alle angegebenen  $\alpha' \beta$ ,  $\gamma' \delta$ ,  $\zeta' \vartheta$  usw. (Klammern rechts) gehören, erhält man, wenn die Elektronen von einem der höher gelegenen Niveaus auf die Niveaus  $L_{21}$  und  $L_{22}$  übergehen, so daß die Differenz zwischen den Schwingungsfrequenzen der zwei Strahlen des Dubletts durch die Differenz zwischen den Termen dieser zwei Niveaus bestimmt wird. Diese Dubletts sind von der gleichen Herkunft, wie die Dubletts im sichtbaren Wasserstoffspektrum. Sommerfeld hat letztere in seiner Theorie (Kap. 3, § 7) der Trabanten der Spektrallinien erklärt, indem er in Betracht zog, daß bei der Bewegung des Elektrons auf einer elliptischen Bahn seine Geschwindigkeit und folglich auch seine Masse sich ändert, wie dies die Relativitätstheorie (daher der Name des Dubletts) verlangt. Im dritten Kapitel wurde eine Formel (58) allgemeinsten Art angeführt, die, nach

Vereinfachung, uns die Formel (60d) für die Differenz  $\mathcal{A}_2$  zwischen den Schwingungszahlen zweier Strahlen ergab, die der Kreisbahn und der elliptischen Bahn entsprechen. Sie erwies sich als proportional zu  $Z^4$ , wo  $Z$  die Ordnungszahl des Elements ist. Für Uran ist  $Z = 92$ , und es muß daher die Differenz  $\mathcal{A}_2$  für Uran

$$92^4 = 7,2 \cdot 10^7$$

mal größer sein, als für Wasserstoff. Dafür weicht die Differenz zwischen den Wellenlängen nur wenig von  $Z$  ab. Sommerfeld (A. u. S., 4. Aufl., S. 422) hat für diese Art Dubletts im Gebiet der Röntgenstrahlen eine Theorie aufgestellt und gezeigt, daß die Dubletts  $L_{32} - L_{21}$  in der Tat den Resultaten dieser Theorie folgen und als den Dubletts des Wasserstoffspektrums analog betrachtet werden können.

Völlig anders ist die Herkunft der Abschirmungsdubletts. Es ist zum Schluß des § 4 gesagt, daß die Formel (19) von Moseley beibehalten werden kann, obgleich der Gedanke an die Elektronenringe aufgegeben werden mußte. Die Größe  $b$  in (19), die die Größe  $s_p$  in (9) ersetzt hat, dient als Maß für die abschirmende (daher der Name dieser Dubletts) Wirkung der den Atomkern umgebenden Elektronen. In den Energieniveaus  $L_{11}$  und  $L_{21}$  ist die Abschirmung nicht gleich, die Größe  $b$  ist verschieden und es sind daher auch die Terme dieser beiden Niveaus nicht gleich. Eine ausführliche Theorie der Abschirmungsdubletts findet man auf S. 454 des erwähnten Buches von Sommerfeld. Es zeigt sich, daß nicht nur in der *L*-Schale, sondern auch in den Schalen *M*, *N*, *O* usw. Paare von Energieniveaus vorhanden sind, die relativistische Dubletts ergeben, und andere Niveaupaaire, die Abschirmungsdubletts liefern. Diese Paare lösen sich regelmäßig ab, wie man aus folgender Reihe aller Niveaus ersieht:

$$K \left| \underbrace{L_{11} L_{21} L_{22}} \left| \underbrace{M_{11} M_{21} M_{22} M_{32} M_{33}} \left| \underbrace{N_{11} N_{21} N_{22} N_{32} N_{33} N_{43} N_{44}} \right. \right. \right| \\ \underbrace{O_{11} O_{21} O_{22} O_{32} O_{33}}$$

Hier verbinden die oberen Klammern die Energieniveaus, die relativistische Dubletts ergeben; die unteren Klammern fassen die Niveaupaaire zusammen, die Abschirmungsdubletts liefern.

III. Die *M*-Strahlen. Auch für diese Strahlen können gegenwärtig die Energieniveaus als festgestellt gelten, zwischen denen ein Übergang des Elektrons beim Entstehen eines jeden Strahles erfolgt. Man ersieht dies aus folgender Tabelle, wo die griechischen Buchstaben den Bezeichnungen von Sommerfeld entsprechen.

$$\begin{array}{cccccccc} \alpha' & \alpha & \beta & \gamma' & \gamma & \delta & \xi' & \xi \\ N_{43} M_{33} & N_{44} M_{33} & N_{43} M_{32} & N_{32} M_{22} & N_{33} M_{22} & N_{32} M_{21} & O_{32} M_{22} & O_{33} M_{22} \\ & & \vartheta & \varepsilon & \eta & \chi' & \chi & \\ & & O_{32} M_{21} & N_{11} M_{22} & N_{11} M_{21} & N_{21} M_{11} & N_{22} M_{11} & \end{array}$$

Wir lassen die Pfeile fort, es versteht sich von selbst, daß das Elektron von dem zuerst angegebenen Niveau auf das zweite, der  $M$ -Schale angehörende, übergeht. Unter Benutzung seiner Niveaubezeichnungen, siehe (15), setzt sie Siegbahn in umgekehrter Reihenfolge, so daß die ersten vier Strahlen bei ihm als  $M_1 N_2$ ,  $M_1 N_1$ ,  $M_2 N_2$ ,  $M_3 N_4$  und der letzte als  $M_5 N_5$  geschrieben werden. Man ersieht leicht, daß die Strahlen  $\alpha' \beta$ ,  $\gamma' \delta$ ,  $\xi' \vartheta$ ,  $\varepsilon \eta$  Dubletts der ersten Art, d. h.  $M$ -Dubletts darstellen (von einem höher gelegenen Niveau auf zwei verschiedene Niveaus der  $M$ -Schale). Ferner haben wir Dubletts der zweiten Art:  $\alpha' \alpha$ ,  $\gamma' \gamma$  und  $\chi' \chi$  sind  $N$ -Dubletts der  $M$ -Schale,  $\xi' \xi$  ein  $O$ -Dublett der  $M$ -Schale (von zwei Niveaus einer der Schalen  $N$  oder  $O$  auf das gleiche Niveau der  $M$ -Schale).

IV. Die  $N$ -Strahlen. Wir haben in § 4 gesehen, daß für U und Th je fünf Linien, für Li eine Linie entdeckt sind. Sie haben folgende Herkunft:

Sommerfeld . . .	$P_{22} N_{11}$	$O_{22} N_{11}$	$O_{32} N_{21}$	$P_{11} N_{22}$	$O_{33} N_{22}$
Siegbahn . . . .	$N_7 P_1$	$N_7 O_3$	$N_6 O_2$	$N_5 P_3$	$N_5 O_1$

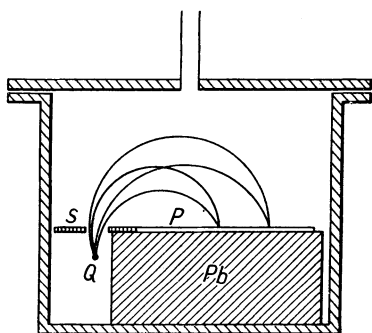
Es wurde in § 4 gesagt, daß es  $J$ -Röntgenstrahlen, die noch härter als  $K$ -Strahlen sind, nach theoretischen Überlegungen wohl kaum gibt. Jetzt ist es zu verstehen, worauf diese Überlegungen beruhen.  $K$ -Strahlen entstehen, wenn der  $K$ -Schale ein Elektron entzogen wird. Würde es eine Gruppe von Röntgenstrahlen geben, noch härter, als es die  $K$ -Strahlen sind, so müßten sie in einer Schale entstehen, die dem Atomkern näher liegt, als die  $K$ -Schale. Doch führen die ganze Lehre über den Atombau und die ganze Theorie der Spektren (Kap. 3 und 4), siehe z. B. die Tabelle auf S. 115, in gleicher Weise zum Resultat, daß die  $K$ -Schale dem Atomkern am nächsten liegt und daß es eine  $J$ -Schale, die  $J$ -Strahlen ergeben würde, nicht gibt.

V. Die  $\gamma$ -Strahlen. Wir betrachteten ausführlich die Frage nach dem Entstehen der Röntgenstrahlen unter Einwirkung von Elektronenstößen oder von Röntgenstrahlen, die von außen einfallen. Es ist in § 4 bereits von  $\gamma$ -Strahlen berichtet, deren Spektrum zum Teil mit dem Spektrum der härtesten Röntgenstrahlen zusammenfällt, zum größten Teil aber noch weiter als diese nach Seiten der abnehmenden Wellenlängen liegt. Großes Interesse bietet die Frage nach dem Entstehen der  $\gamma$ -Strahlen; ihre Lösung könnte die Frage nach der Struktur des Atomkerns beleuchten. Die wichtigsten diesbezüglichen Arbeiten stammen von C. D. Ellis, C. D. Ellis und H. W. Skinner, O. Hahn und Frl. L. Meitner, und besonders von Frl. Prof. L. Meitner; letztere hat (1924) eine vorzügliche Übersicht über alle Arbeiten veröffentlicht; folgende Darstellung ist ein Auszug aus ihrer Abhandlung.

Wir bringen in Erinnerung, daß  $\gamma$ -Strahlen besonders von solchen radioaktiven Stoffen ausgesandt werden, deren Umwandlung in die, in den radioaktiven Reihen folgenden, Stoffe eine Emission von  $\beta$ -Strahlen, d. h. von Elektronen im Gefolge hat. Es gibt jedoch auch radioaktive Stoffe, die bei ihrem Zerfall  $\alpha$ -Teilchen und zugleich auch  $\gamma$ -Strahlen, wenn auch von geringerer Intensität, aussenden; zu solchen Stoffen gehört das Ra. Zwischen den  $\alpha$ - und den  $\beta$ -Strahlen bemerkt man unter anderem folgenden wichtigen Unterschied: erstere sind gleichartig, letztere ungleichartig. Dies bedeutet, daß alle von einem gegebenen radioaktiven Stoff ausgeschleuderten  $\alpha$ -Teilchen gleiche Geschwindigkeit besitzen; diese ist aber für verschiedene Stoffe verschieden. Dagegen werden die  $\beta$ -Teilchen des gleichen Stoffes mit verschiedenen Geschwindigkeiten ausgesandt; der  $\beta$ -Strahl kann in eine Reihe von Strahlen zerlegt werden, deren Geschwindigkeiten ungleich sind, so daß man ein Spektrum der  $\beta$ -Strahlen erhalten kann. Eine Methode zur Gewinnung eines solchen Spektrums ist von J. Danysz (1911) ausgearbeitet worden; sie beruht auf dem Umstand, daß unter Einwirkung eines homogenen Magnetfeldes die Elektronen Kreisbahnen beschreiben, deren Ebenen senkrecht zu den magnetischen Kraftlinien (Bd. V) liegen.

Das Schema dieser Methode kann man aus Fig. 24 ersehen. Die Quelle der  $\beta$ -Strahlen liegt in *Q*; sie stellt einen dünnen Streifen dar, dessen

Fig. 24.



Länge senkrecht zur Figurebene zu denken ist. Zu dieser parallel liegt der Spalt *S*; *P* ist eine photographische Platte; *Pb* ist ein Stück Blei, das die Platte *P* vor der Wirkung der  $\gamma$ -Strahlen und der sekundären  $\beta$ -Strahlen beschirmt; die oben sichtbare Röhre führt zur Pumpe. Senkrecht zur Figurebene liegt das Feld eines starken Elektromagnets. Unter Einwirkung dieses letzteren bewegen sich die  $\beta$ -Teilchen auf Kreisbahnen; die Halbmesser der Bahnen sind um so größer, je größer die Geschwindigkeit dieser Teilchen. Auf der photographischen Platte erhält man eine Reihe von schmalen Streifen oder Linien, von denen jede einer bestimmten Geschwindigkeit der  $\beta$ -Teilchen entspricht. Diese Geschwindigkeit kann berechnet werden, wenn die Spannung des Magnetfeldes und der Radius der Elektronenbahn bekannt sind. Sie kann in Prozenten der Lichtgeschwindigkeit, oder in Volt *V*, oder in Erg *E*, dem Maß für die Energie der Bewegung des Elektrons, ausgedrückt werden. Die Streifen auf der photographischen Platte stellen

das sogenannte magnetische Spektrum der  $\beta$ -Strahlen dar. Für verschiedene radioaktive Elemente erhält man diese Spektren verschieden, sowohl nach der Zahl der Streifen, als auch nach den Größen  $V$  oder  $E$ , die den einzelnen Streifen entsprechen. So ergibt Ra D, ein Bleisotop, ein Spektrum aus drei Linien, für die  $V = 0,312 - 0,431 - 0,465 \cdot 10^5$  Volt ist; das Spektrum des Th B besteht aus fünf Linien. Aber z. B. Ra B, Ra C und Th C liefern Spektren mit einer großen Anzahl von Linien, die sehr verschiedenen Elektronengeschwindigkeiten entsprechen; für Ra B schwanken diese letzteren zwischen 36 und 80 Proz., für Ra C etwa zwischen 36 und 98 Proz. der Lichtgeschwindigkeit. Diese Spektren sind von Ellis und Skinner ausführlich erforscht worden. Fig. 25 zeigt den Teil des Ra-B-Spektrums, der den schnellsten  $\beta$ -Teilchen entspricht. Ellis und Skinner fanden im Ra B im ganzen 31 Linien mit Geschwindigkeiten von  $0,3725 \cdot 10^5$  bis zu  $3,925 \cdot 10^5$  Volt. Es läßt sich schwer vorstellen, daß den Atomkernen eines und desselben radioaktiven Stoffes  $\beta$ -Teilchen mit so zahlreichen und dabei vollkommen

Fig. 25.



bestimmten Geschwindigkeiten entströmen könnten. Es erweist sich, daß einige Elemente, welche  $\alpha$ -Teilchen aussenden, zur gleichen Zeit auch  $\beta$ -Strahlen ergeben, die zuweilen sehr komplizierte magnetische Spektren liefern. Hierher gehören Ra, Ra Th, Ra Ac und Ac X, wobei das Spektrum der  $\beta$ -Strahlen für Radium aus drei Linien und die Spektren von Ra Ac und Ac X aus sehr vielen Linien bestehen. Es ist sehr wichtig, daß für diese Stoffe die Emission der  $\beta$ -Teilchen nicht vom Entstehen jener neuen Stoffe begleitet ist, die man nach der bekannten Regel (Vergrößerung der Ordnungszahl  $Z$  um Eins) erwarten müßte. Ferner erwies es sich, daß auch in diesem Falle die Emission von  $\beta$ -Teilchen eine Aussendung von  $\gamma$ -Strahlen im Gefolge hat, die stets gleichzeitig mit der reinen  $\beta$ -Strahlung auftreten.

Diese Tatsachen haben C. D. Ellis und L. Meitner auf den Gedanken gebracht, daß  $\beta$ -Teilchen, d. h. Elektronen, den Schalen  $K$ ,  $L$ ,  $M$  usw. unter Einwirkung von  $\gamma$ -Strahlen, die aus dem Atomkern herrühren, entrissen werden. Dies ist gewissermaßen ein photoelektrischer Effekt, der jedoch nicht von Strahlen, die von außen auf die den Atomkern umgebende Elektronenhülle fallen, erregt wird, sondern von Strahlen, die von innen, aus dem Kern dringend ihre Wirkung ausüben. Trifft dies zu, so müssen die Differenzen zwischen

den Energien der verschiedenen Gruppen der  $\beta$ -Strahlen, d. h. der verschiedenen Linien des magnetischen Spektrums dieser Strahlen, den Differenzen zwischen den Energien der verschiedenen Energieniveaus der Schalen *K*, *L*, *M* usw. gleich sein. Sagen wir einfacher, daß  $\beta$ -Strahlen, die magnetische Spektren ergeben, dadurch hervorgerufen werden, daß  $\gamma$ -Strahlen von den Elektronenschalen des Atoms absorbiert werden. Dabei wird die Energie  $E(\gamma)$  des  $\gamma$ -Strahls zur Erregung der Energie  $E(\beta)$  des  $\beta$ -Strahls und auf das Herausreißen des Elektrons verwandt. Symbolisch kann man dies so darstellen:

$$E(\gamma) = E(\beta_1) + K = E(\beta_2) + L = E(\beta_3) + M \dots (27)$$

Hier entsprechen  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta_3$  verschiedenen Linien des magnetischen Spektrums der  $\beta$ -Strahlen. Es ist klar, daß für radioaktive Stoffe, in denen die  $\beta$ -Strahlung einen Zerfall des Atoms im Gefolge hat, d. h. die Entstehung einer neuen Abart eines Elementes, wir eine zweifache Herkunft der  $\beta$ -Teilchen annehmen müssen: die einen Teilchen kommen aus dem Atomkern, während andere durch  $\gamma$ -Strahlen, die im Atomkern entstehen, wenn aus demselben ein  $\beta$ -Teilchen herausfliegt, den Elektronenschalen entrissen werden. Treffen diese Überlegungen zu, so müßte man z. B. erwarten, daß  $\gamma$ -Strahlen des Bleisotops Th B auf Pb auftreffend dieselben Geschwindigkeiten der  $\beta$ -Teilchen (gewöhnlicher photoelektrischer Effekt) ergeben, wie sie in der  $\beta$ -Strahlung des Stoffes Th B beobachtet werden. Dies hat sich im Versuch bewährt. Trafen dieselben  $\gamma$ -Strahlen vom Th B auf Pt, so erhielt man  $\beta$ -Strahlen, deren Energie sich von der Energie der  $\beta$ -Strahlen des Th B selbst um eine Größe unterschied, die der Differenz zwischen den Arbeiten des Herausschleuderns des Elektrons aus gleichen Energieniveaus des Bleis und des Platins gleich war. Ferner erwies es sich, daß die Differenz zwischen den Energien zweier  $\beta$ -Strahlen des Th B genau der Differenz zwischen den Energien der Niveaus *K* und *L* des Bleis gleich ist. Jetzt ergibt Formel (27) die Möglichkeit, die Energie  $E(\gamma)$  für Th B zu berechnen, und da  $E(\gamma) = h\nu = hc:\lambda$ , wo  $h$  die Plancksche Konstante und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit ist, so konnte man auf diesem Wege die Wellenlänge  $\lambda$  der  $\gamma$ -Strahlen des B-Thoriums berechnen. Letztere ist gleich  $52 \text{ X } (0,052 \text{ \AA})$ ; eine solche Wellenlänge kann nicht nach der üblichen Methode der Reflexion der Strahlen durch Kristalle gemessen werden. Ellis hat gleiche Beobachtungen auch mit  $\gamma$ -Strahlen des Ra B angestellt. Gegenwärtig hat man auf diesem Wege durch Verwendung der sekundären  $\beta$ -Strahlen die Wellenlängen der  $\gamma$ -Strahlen von sechs Elementen festgestellt, wobei es sich erwies, daß das Spektrum der  $\gamma$ -Strahlen zuweilen aus einer Reihe von einzelnen Linien besteht. Es sind dies folgende Elemente: Ra (eine

Linie,  $\lambda = 66 \text{ X}$ ), Ra B (fünf Linien,  $\lambda$  von 230 bis 35,2 X), Ra C (vier Linien,  $\lambda$  von 45,3 bis 20,4 X), Ra D (eine Linie,  $\lambda = 270 \text{ X}$ ), Th B (zwei Linien,  $\lambda = 52$  und 41,6 X), Th C'' (zwei Linien,  $\lambda = 45,5$  und 24,3 X).

Nach diesen Darlegungen ist es leicht zu verstehen, daß durch Vergleich der Energiedifferenzen von verschiedenen  $\beta$ -Strahlen und von uns bekannten Differenzen der Energieniveaus verschiedener Elektronenschalen man eine Systematik der  $\beta$ -Strahlen konstruieren kann. Wie wir sahen, ergibt Ra D ein magnetisches Spektrum der  $\beta$ -Strahlen, das aus drei Linien, deren Energien (in Volt) bereits angeführt wurden, besteht. Es zeigt sich, daß sie beim Hinausschleudern von Elektronen aus den Schalen *K*, *L* und *M* entstehen; fünf Linien des Th B entstehen (in der Reihenfolge der auftretenden Energien) aus den Schalen *K*, *K*, *L*, *M* und *L*. Von den 31 Linien des Ra B konnte man für 17 die Energieniveaus feststellen. Sie entstehen in den Schalen *K*, *L*, *M*, *N* und *O*.

L. Meitner hat gezeigt, daß das Herausschleudern der  $\beta$ -Teilchen in dem zerfallenden Atom selbst vor sich geht, und nicht in den benachbarten Atomen, bis zu denen die  $\gamma$ -Strahlung des zerfallenden Atoms hätte dringen können. Wir wenden uns zur Hauptfrage nach der Herkunft der  $\gamma$ -Strahlen. Als die natürlichste und wahrscheinlichste erscheint die Hypothese, daß es, wie für die Elektronenhülle des Atoms, so auch für seinen Kern eine Reihe von möglichen Zuständen gibt, von denen jedem ein bestimmter Energievorrat entspricht, d. h. etwas Analoges mit den verschiedenen Energieniveaus, die wir eingehend kennengelernt haben. Die verschiedenen Zustände des Kerns entsprechen wahrscheinlich bestimmten Quantenbedingungen. Unterscheiden können sie sich voneinander durch die Lage der Kernbestandteile oder durch ihre Anzahl, wenn der Übergang von einem Zustand in einen anderen ein Ausschleudern von  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Teilchen im Gefolge hat. Beim Übergang des Kerns aus einem Zustand in einen anderen von geringerer Energie erfolgt eine Emission von  $\gamma$ -Strahlen. Bezüglich der weiteren Einzelheiten gibt es zwei Hypothesen. Ellis, sowie Ellis und Skinner betrachten nur den einen Fall, daß eine radioaktive Umwandlung eine  $\beta$ -Strahlung im Gefolge hat. Sie nehmen an, daß der Übergang des Kerns aus einem Zustand in einen anderen mit  $\gamma$ -Strahlung ein Vorläufer des Atomzerfalls ist, d. h. des Herausschleuderns eines  $\beta$ -Teilchens aus dem Atomkern, das nur erfolgt, nachdem ein solcher Übergang oder mehrere den Kern in labilen Zustand versetzt haben. Daraus folgt, daß den Schalen *K*, *L*, *M* usw. Elektronen entrissen werden, wenn das Atom noch nicht zerfallen ist. L. Meitner weist auf eine Reihe von schwerwiegenden Gründen gegen diese Anschauung hin. Sie nimmt an, daß die

$\gamma$ -Strahlung nach dem Zerfall des Atoms erfolgt, d. h. nachdem der Kern ein  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Teilchen ausgeschieden hat, und daß folglich das Herausschleudern von Elektronen aus den Schalen  $K$ ,  $L$ ,  $M$  usw. in dem neu entstandenen Atom vor sich geht. Nach ihrer Meinung bewirkt der Verlust eines  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Teilchens seitens des Kerns eine gewisse Umgruppierung der im Kern verbliebenen Teile, d. h. den Übergang des Kerns aus einem Zustand in einen anderen. Bleiben dabei die Quantenbedingungen unverändert, so hat der Übergang keine Strahlung im Gefolge; anderenfalls erfolgt eine Emission von  $\gamma$ -Strahlen, die als Indikator für die Größe der im Kern erfolgten Perturbation dienen kann. Ersteren Fall haben wir in vielen Atomen, deren Zerfall eine Emission von  $\alpha$ -Teilchen im Gefolge hat (Ionium, Polonium, Th C' u. a.), sowie in einigen Fällen der  $\beta$ -Strahlung (U X<sub>1</sub>, Ra E, Th C). Die Annahme, die  $\gamma$ -Strahlen würden nach dem Zerfall ausgesandt, führt auf den glaubwürdigen Gedanken, daß dank dieser Emission der Kern den stabilen Zustand wiedergewinnt. L. Meitner zeigt, daß die letzten sehr genauen Messungen von Ellis und Skinner zu dem Resultat führen, daß das Hinausschleudern von Elektronen aus den Schalen  $K$ ,  $L$ ,  $M$  usw. im neu entstandenen Atom erfolgt.

Bezüglich der  $\beta$ -Strahlen, die aus dem Kern kommen, sind unsere Kenntnisse bedeutend beschränkter, als bezüglich der durch  $\gamma$ -Strahlen hervorgerufenen sekundären  $\beta$ -Strahlen. Es kann nicht bezweifelt werden, daß die  $\beta$ -Teilchen gleich den  $\alpha$ -Teilchen den Kern mit bestimmter Geschwindigkeit verlassen, die vom radioaktiven Stoff, der diese Strahlen aussendet, abhängt. Es zeigt sich jedoch, daß diejenigen von diesen Stoffen, die keine  $\gamma$ -Strahlen aussenden und folglich auch keine sekundären  $\beta$ -Strahlen besitzen, ein Spektrum der primären  $\beta$ -Strahlen ergeben, das nicht aus einer scharfen Linie besteht, sondern aus einer breiten verschwommenen Bande. S. Rosseland (1923) hat gezeigt, daß diese Erscheinung durch eine Bremsbewegung erklärt werden kann, der die  $\beta$ -Teilchen im Felde des Atoms unterliegen und die die Geschwindigkeit der verschiedenen  $\beta$ -Teilchen nicht in gleichem Maße beeinflußt. Wir gehen auf die weiteren theoretischen Einzelheiten nicht ein, da sie noch nicht genügend begründet sind.

**§ 8. Die Terme der Röntgenstrahlen. Das kontinuierliche und das Funkenspektrum der Röntgenstrahlen.** I. Die Terme der Röntgenstrahlen. Wie wir sahen, kann als Maß für die Energie der verschiedenen Niveaus der Schalen  $K$ ,  $L$ ,  $M$  usw. eine gewisse Voltzahl  $V$  dienen, oder eine gewisse Wellenlänge  $\lambda$ , oder endlich ein dieser Wellenlänge entsprechender Term  $\nu:R$ , wo  $\nu$  die Schwingungsfrequenz und  $R$  die Rybergkonstante ist. Wir haben auch die Methoden kennengelernt, welche die Bestimmung dieser Größen ermöglichen. Jetzt können wir



die Frage nach der Abhängigkeit der Energie eines bestimmten Niveaus von der Ordnungszahl  $Z$  des Elementes lösen. Als Charakteristik des Niveaus nehmen wir den Term, der zu gleicher Zeit auch einer von den zwei Termen jener Röntgenstrahlen ist, in deren rationellen Symbolen die Bezeichnung der betreffenden Niveaus vorkommt. Nach der Theorie von Moseley (§ 2) muß die Größe  $\sqrt{\nu:R}$ , wo  $\nu$  die Schwingungsfrequenz für den Röntgenstrahl ist, eine lineare Funktion der Ordnungszahl  $Z$  des Elementes sein. Die Fig. 21 und 22 zeigen, daß eine solche Abhängigkeit nur annähernd zutrifft. Es ist leicht zu verstehen, daß das Gesagte sich auch auf die Terme der Energieniveaus beziehen muß, d. h. die Quadratwurzeln aus diesen Termen müssen annähernd lineare Funktionen von  $Z$  sein. In Fig. 26 sind die Abszissen gleich den Ordnungszahlen der Elemente, die Ordinaten gleich den Quadratwurzeln aus den Termen der Energieniveaus. Letztere sind an den Enden der Linien so bezeichnet, wie es Bohr, dessen Schrift die Figur entnommen ist, ursprünglich tut. In jeder Schale wachsen die Indices in Richtung der abnehmenden Energieniveaus; nach Siegbahns Bezeichnungen werden sie kleiner, siehe (15). Es entspricht also z. B.  $M_{II}$  in Fig. 26  $M_4$  nach Siegbahn und  $M_{21}$  nach Sommerfeld. Diese Zeichnung ist sehr interessant. Vor allem sehen wir, daß das Niveau der  $K$ -Schale in der Tat eine gerade Linie ergibt. In ihm tritt die Wirkung des allmählichen Aufbaues der übrigen Schalen nach Maßgabe der Ordnungsnummer des Elementes am wenigsten zutage.

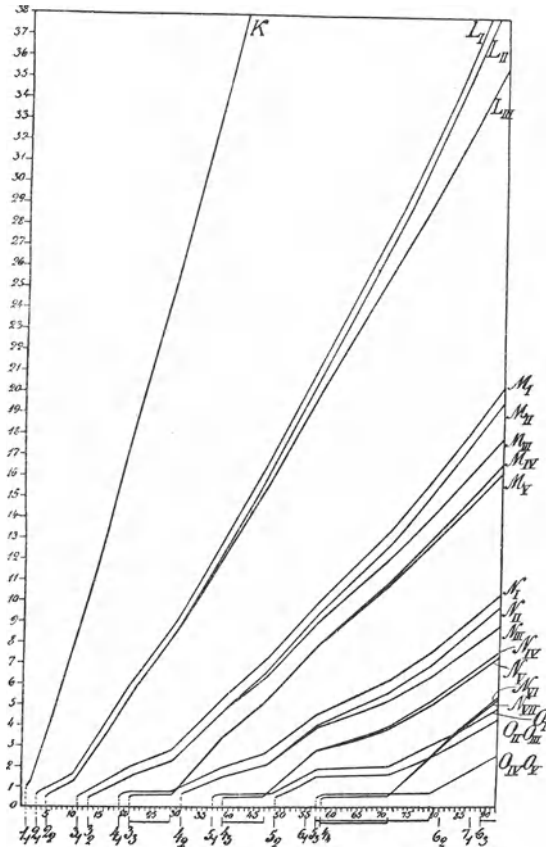
Ferner sehen wir, daß die Linien der benachbarten Niveaus, die Abschirmungsdubletts ergeben ( $L_I L_{II}$ ,  $M_I M_{II}$ ,  $M_{III} M_{IV}$  usw.), einander ungefähr parallel sind, während die Linien der benachbarten Niveaupaaire, die relativistische Dubletts liefern ( $L_{II} L_{III}$ ,  $M_{II} M_{III}$ ,  $M_{IV} M_V$  usw.), nach Maßgabe der anwachsenden Zahl  $Z$  merklich divergieren. Es zeigt sich, daß die Theorie der zwei Dublettarten, die wir nicht weiter entwickelten, gerade eine solche relative Lage für die den benachbarten Niveaus entsprechenden Linien verlangt.

Von größtem Interesse sind jedoch die Brüche, die bei fast allen Linien in Fig. 26 zutage treten. Es zeigt sich, daß das Anwachsen der Ordinaten bei Vergrößerung der Abszissen an bestimmten Stellen sich entweder verzögert oder sogar fast ganz aufhört, so daß die Linien der Abszissenachse fast parallel werden. Dies bedeutet, daß in einem bestimmten Gebiet der Größe  $Z$ , d. h. für eine gewisse Gruppe von Elementen des periodischen Systems, das Anwachsen des Energieniveaus verzögert wird oder sogar fast ganz aufhört. Unter der Zeichnung sind horizontale Linien gezogen, mit denen die Reihen der Elemente, in denen der Aufbau der äußeren Elektronenschalen nicht fortgesetzt wird, sondern ein Anbau an einer der inneren Schalen erfolgt (Kap. 4, § 1 und Tabelle auf S. 115), bezeichnet sind. Es zeigt sich, daß gerade für die

Gruppen von Elementen, in denen ein Aufbau in einer inneren Schale stattfindet, das Anwachsen einiger Niveaus verzögert ist oder fast aufhört. D. Coster hat für diese Tatsache eine ausführliche Erklärung gegeben.

In derselben Fig. 26 sind unten an Stellen, wo das Elektron zuerst auf der Bahn einer neuen Untergruppe  $n_k$  (Kap. 4, § 1) erscheint, kurze

Fig. 26.



vertikale Striche gezogen. Es erweist sich, daß das Auftreten eines solchen Elektrons mit dem Entstehen eines neuen Energieniveaus, dessen Term der Arbeit des Entreißen dieses Elektrons aus dem Atom entspricht, aufs engste verknüpft ist. Interessant ist ferner der Umstand, daß für einige Elemente die Terme der höchsten Niveaus  $N_{VI}$  und  $N_{VII}$  der  $N$ -Schale kleiner sind als die Energien der tiefsten Niveaus der  $O$ -Schale, während allgemein die Terme um so kleiner sind, je höher die Schale.

Siegbahn erklärt dies damit, daß nach dem Bohrschen Schema (Tabelle auf S. 115) die Bahnen mit kleineren Quantenzahlen zuweilen später entstehen als diejenigen, deren Quantenzahlen größer sind.

II. Das kontinuierliche Spektrum der Röntgenstrahlen. Dieses Spektrum wurde schon in § 1 erwähnt. Es wird von Strahlen gebildet, die in Bd. V zum Unterschied von den charakteristischen, als zerstreute bezeichnet wurden. Das Spektrum erscheint bereits bei solchen Geschwindigkeiten der Elektronen des Kathodenstrahls, die charakteristische *K*-, *L*-, *M*- und *N*-Strahlen hervorzurufen noch nicht imstande sind. Erscheinen diese letzteren bei Erhöhung der Elektronengeschwindigkeiten, so legt sich ihr Spektrum über das kontinuierliche. Die wichtigste Eigenschaft des kontinuierlichen Spektrums besteht darin, daß es auf seiten der kleinen Wellenlängen eine scharfe Grenze besitzt, während es nach der Seite der wachsenden Wellenlängen allmählich schwächer wird. Somit wird jedes kontinuierliche Spektrum durch eine kleinste Wellenlänge  $\lambda$  oder durch eine höchste Frequenz  $\nu$  charakterisiert. Die Abhängigkeit der Lage der scharfen Grenze des Spektrums von der in Volt ausgedrückten Geschwindigkeit der Elektronen haben als erste W. Duane und F. L. Hunt (1916) ausführlich erforscht. Sie haben ein einfaches Gesetz gefunden, das ihren Namen trägt und folgendermaßen lautet: Das Produkt aus der Spannung  $V$  und der Wellenlänge der Grenze des kontinuierlichen Spektrums ist eine konstante Größe. Dies Gesetz ist leicht zu erfassen, wenn man annimmt, die ganze Energie  $eV$  des auf die Antikathode auftreffenden Elektrons werde beim Entstehen eines Quantums  $h\nu$  des äußersten Strahles im kontinuierlichen Spektrum verausgabt, so daß wir die Gleichung haben:

$$eV = h\nu_{max} \dots \dots \dots (28)$$

Sie ergibt, siehe (23):

$$V\lambda_{min} = \frac{hc}{e} \dots \dots \dots (28a)$$

Betrachtet man  $h$  als bekannt, so erhält man die Formeln (24) und (24a). Wird  $V$  in Kilovolt und  $\lambda$  in Ångström ausgedrückt, so erhält man aus (24a)

$$V\lambda_{min} = 12,345 \dots \dots \dots (29)$$

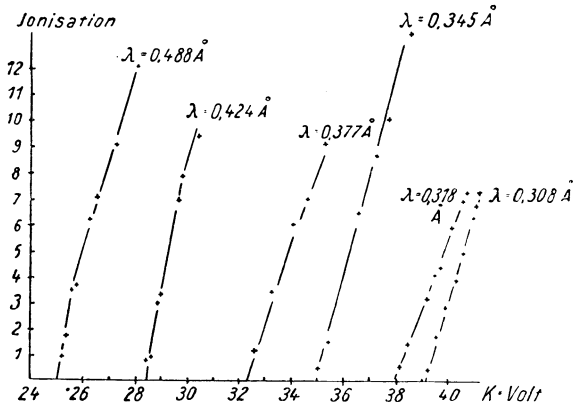
Die Formeln (28a) und (29) bringen das Gesetz von Duane und Hunt zum Ausdruck. Jetzt ist auch die Entstehung des kontinuierlichen Spektrums leicht zu verstehen. Wird nicht die ganze Energie  $eV$  des Elektrons zum Erregen eines Quantums Strahlungsenergie verbraucht, sondern nur ein gewisser Teil  $\alpha$ , wo  $\alpha$  ein echter Bruch ist, so entsteht ein Strahl, dessen Frequenz  $\nu$  durch die Gleichung

$$\alpha eV = h\nu \dots \dots \dots (29a)$$

bestimmt wird.

Es ist klar, daß  $\nu < \nu_{max}$  ist, und daß man in Abhängigkeit von der Größe des Bruches  $\alpha$  Strahlen von allen möglichen Frequenzen erhalten kann, die dieser Ungleichheit genügen; sie ergibt gleichfalls  $\lambda > \lambda_{min}$ . Diese Strahlen bilden eben das kontinuierliche Röntgenspektrum. Die Konstanz des Produktes  $V \lambda_{min}$  ist von vielen Forschern nachgeprüft worden. Der Formel (29) kann man eine etwas andere Gestalt verleihen, wenn man das Gesagte so auffaßt, daß zum Entstehen eines Strahles von gegebener Wellenlänge  $\lambda$  ein gewisses Mindestpotential  $V_{min}$  erforderlich ist. Ist das Potential  $V < V_{min}$ , so gibt es keinen Strahl  $\lambda$ ; bei  $V = V_{min}$  beginnt er in Erscheinung zu treten, und seine Intensität wächst rasch mit Zunahme von  $V$ . Dies ersieht man am besten aus den Isochromaten, d. h. Linien, die die Abhängigkeit der Intensität des

Fig. 27.



Strahles von gegebenem  $\lambda$  von dem Erregungspotential  $V$  zum Ausdruck bringen. Solche Isochromaten wurden von Duane und Hunt gewonnen. Sie sind in Fig. 27 abgebildet und beziehen sich auf sechs  $\lambda$ -Werte von 0,303 bis 0,488 Å. Die Abszissen sind Kilovolt, die Ordinaten die Energie der Strahlen, welche durch die von ihnen hervorgerufene Ionisation des Gases (Bd. V) gemessen wird. In der Zeichnung sieht man, wie scharf sich alle Isochromaten gewissermassen auf die Abszissenachse stützen, die sie im Punkte  $V_{min}$  schneiden; bei wachsendem  $V$  wird die Energie der Strahlen sehr rasch größer. Die Isochromaten steigen steil und fast geradlinig an. Treffen alle unsere Darlegungen zu, so müssen wir offenbar

$$V_{min} \lambda = \text{Const} \dots \dots \dots (30)$$

haben.

Versuche ergaben für die Größen (29) und (30) gleiche Werte des konstanten Produktes. Der Unterschied überstieg nicht einige Tausendstel,

obwohl die Methoden ganz verschiedene waren. Im ersten Falle werden  $V$  und  $\lambda_{min}$  (die Grenze des kontinuierlichen Spektrums) gemessen; im zweiten mißt man die Energie des  $\lambda$ -Strahles bei verschiedenen  $V$ , die größer sind als  $V_{min}$ , dessen Wert man auf dem Wege einer gewissen Extrapolierung erhält, indem man die Isochromate bis zum Schnitt der Abszissenachse verlängert. Weitere Nachprüfungen des Gesetzes von Duane und Hunt sind von H. Behnken, A. Müller, E. Wagner, D. L. Webster, A. W. Hull, A. W. Hull und M. Rice, F. Dessauer und E. Back u. a. angenommen worden. Es kamen Behnken bis 58 Kilovolt, Hull bis 110 Kilovolt und Dessauer und Back sogar bis 300 Kilovolt. Alle diese Arbeiten haben das Gesetz von Duane und Hunt vollauf bestätigt. Für kleine  $V$  (2,5 Kilovolt) hat C. D. Miller indirekt die Gültigkeit dieses Gesetzes bewiesen. Die Unabhängigkeit der Größe  $V_{min}$  vom Stoff der Antikathode ist für Pt, W, Rh, Ag, Cu, Ni und C bewiesen worden, d. h. für Elemente mit Atomgewichten von 195 bis 12, und für einige Legierungen. Solche Untersuchungen hat C. T. Ulrey angestellt. Ferner wurde die Unabhängigkeit der Größe  $V_{min}$  von der Art und dem Druck des Gases in der Röhre sowie vom Vorhandensein charakteristischer  $K$ -Strahlen (E. Wagner) bewiesen.

Die Zahl 12,345 in den Formeln (24), (24a) und (29) ist durch Einführung der Zahlenwerte für die Größen  $h$ ,  $c$  und  $e$  in die Formel (23) oder (28a) berechnet worden. Versuche ergeben den Wert der Konstante  $C$ , die dem Produkt (29) oder (30) gleich ist:

$$V \lambda_{min} = V_{min} \lambda = C \dots \dots \dots (31)$$

wobei

$$C = \frac{hc}{e} \dots \dots \dots (31a)$$

Daraus wird

$$h = \frac{e}{c} C \dots \dots \dots (32)$$

Hat man experimentell  $C$  bestimmt, und nimmt man für  $e$  (die Ladung des Elektrons) und  $c$  (Lichtgeschwindigkeit) die bekannten Zahlen, so kann man damit den Wert der Planckschen Konstante  $h$  berechnen. Fast alle vorhin erwähnten Forscher haben so die Größe  $h$  bestimmt, und es muß gesagt werden, daß diese Methode eine der genauesten ist. So fand z. B. Wagner für  $h \cdot 10^{27}$  die Zahl 6,52, A. Müller 6,57, Ulrey 6,54 usw.; als die wahrscheinlichste gilt heute die Zahl 6,547.

Wir wenden uns zu der Frage nach den Gesetzen, die sich auf das kontinuierliche Spektrum der Röntgenstrahlen selbst beziehen, nicht aber, wie das betrachtete Gesetz, nur auf seine scharfe Grenze. Hier entsteht vor allem die Frage nach der Abhängigkeit der Integralenergie  $J$  des ganzen Spektrums von der Spannung  $V$ . Von verschiedenen

Forschern durchgeführte Versuche und besonders die außerordentlich genauen Messungen von Duane und Shimizu haben gezeigt, daß die ganze Energie  $J$  des Spektrums proportional dem Quadrat der Spannung  $V$  anwächst, oder, da  $eV = \frac{1}{2}mv^2$  ist, proportional der vierten Potenz der Geschwindigkeit  $v$  der Elektronen.

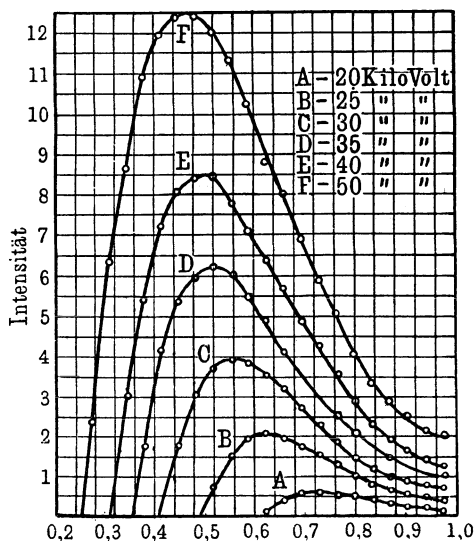
Als zweite können wir die Frage nach der Abhängigkeit der ganzen Energie  $J$  des Spektrums von der Ordnungszahl  $Z$  des Elementes, das als Antikathode dient, stellen. Schon Röntgen fand, daß schwerere Elemente, als Antikathode verwandt, intensivere Strahlung ergeben; daher werden auch meist Pt und W verwandt. Diese Frage ist von G. W. C. Kaye (1917) an 21 Elementen von Au ( $Z = 79$ ) bis Ti ( $Z = 22$ ) eingehend untersucht worden; er verglich die volle Energie  $J$  mit dem Atomgewicht des Elementes. Siegbahn hat die Ordnungszahl  $Z$  eingeführt, wobei es sich erwies, daß bei gegebener Spannung  $V$  die Energie  $J$  proportional der Ordnungszahl  $Z$  des Elementes wächst. Neue umfangreiche Forschungen wurden von E. Wagner und H. Kulenkampff (1922) ausgeführt. Sie fanden, daß  $J$  aus zwei Teilen besteht, von denen der Hauptteil proportional  $V^2$  und  $Z$  ist, während der zweite proportional  $V$  und  $Z^2$  wächst, so daß man den Ausdruck

$$J = C(V^2 Z + b V Z^2) \quad (33)$$

erhält, wo  $C$  und  $b$  weder von  $V$  noch von  $Z$  abhängen.

Wir gehen zu der Frage nach der Verteilung der Energie im Spektrum über. Diese kann graphisch durch isopotentielle Kurven dargestellt werden, welche die Energie  $J_1$  als Funktion der Frequenz  $\nu$  oder  $J_2$  als Funktion von  $\lambda$  ausdrücken. Ein ungefähres Bild dieser Kurven gibt Fig. 28, ausgeführt nach den nicht korrigierten Beobachtungen von C. T. Ulrey. Die sechs Kurven beziehen sich auf verschiedene  $V$  von 20 bis zu 50 Kilovolt. Alle Kurven beginnen mit  $J_2 = 0$  bei  $\lambda = \lambda_{\min}$ ; sie steigen steil an, erreichen ein Maximum und fallen wieder ab, indem sie sich asymptotisch der Abszissenachse nähern. Das Maximum verschiebt sich nach der Seite der kleineren  $\lambda$ , wenn  $V$  größer wird. Dies

Fig. 28.



erinnert an die Energieverteilung im Spektrum des absolut schwarzen Körpers (Bd. II), das sich jedoch auf beiden Seiten asymptotisch der Abszissenachse nähert. In Wirklichkeit haben die Kurven eine etwas andere Gestalt, besonders wenn die charakteristischen Strahlen das kontinuierliche Spektrum überlagern. Kulenkampff (1922) gibt für  $J_\nu$  die Formel

$$J_\nu = A \{Z(\nu_0 - \nu) + aZ^2\} \dots \dots \dots (33a)$$

wo  $A$  und  $a$  von  $Z$  und  $V$  unabhängige Konstanten sind;  $\nu_0$  ist gleich  $\nu_{max}$ , d. h. der Frequenz, die der scharfen Grenze des Spektrums entspricht. Bezeichnet man mit  $\lambda_m$  die Wellenlänge, für die  $J_\lambda$  ein Maximum ist, so ist annähernd  $\lambda_m : \lambda_0 = \frac{3}{2}$ . Übrigens ist es zweifelhaft, ob die Wellenlänge  $\lambda_m$  theoretisch von großer Bedeutung ist.

Es sei noch bemerkt, daß die ganze Energie  $J$  bloß einigen Tausendsteln der Energie des Kathodenstrahles, die fast ganz auf die Erwärmung der Antikathode verbraucht wird, gleich ist.

III. Das Funkenspektrum der Röntgenstrahlen. In § 4 dieses Kapitels haben wir eine Übersicht über die Strahlen  $K$ ,  $L$ ,  $M$  und  $N$  gebracht und in § 7 die Systematik dieser Strahlen, die uns zu einer rationellen Bezeichnungsweise der einzelnen Linien geführt hat. Es zeigt sich jedoch, daß nicht alle Linien des Röntgenspektrums sich in das allgemeine Schema der Systematik zwingen lassen. Es verbleibt eine Reihe von Linien, besonders in der  $K$ -Gruppe, deren Herkunft eine Zeitlang unerklärlich schien. Diese Linien stellen gewissermaßen Trabanten der Grundlinien dar, deren Systematik als eine mehr oder weniger endgültige betrachtet werden kann. Sie sind sehr schwach und liegen auf der Seite der kürzeren Wellenlängen. In den Gruppen  $L$  und  $M$  findet man gleichfalls solche Trabanten. Eine Theorie der Entstehung dieser Linien ist von G. Wentzel (1921) aufgestellt worden. Sie ist im Buche von Sommerfeld (A. u. S., 4. Aufl., S. 319—327, 1924) sowie auch bei Siegbahn in „Spektroskopie der Röntgenstrahlen“ (S. 180—185, 1924) ausführlich dargelegt. In Anbetracht der Kompliziertheit dieser Theorie müssen wir uns mit der Hypothese, auf der sie aufgebaut ist, begnügen.

In Kap. 5, § 3, I lernten wir die sogenannten Bogen- und Funkenspektren von verschiedenen Elementen kennen. Wie wir sahen, erhält man erstere, wenn der Übergang der Elektronen von einer möglichen Bahn auf eine andere in einem neutralen Atom erfolgt, während die Funkenspektren unter den gleichen Bedingungen in einem ionisierten Atom entstehen, d. h. in einem, das ein oder mehrere Elektronen verlor.

G. Wentzel geht von folgender Hypothese aus. Wenn unter dem Einfluß einer äußeren Einwirkung ein Elektron z. B. aus der  $K$ -Schale geschleudert wird, und auf den frei gewordenen Platz Elektronen von höher gelegenen Energieniveaus übertreten, so entstehen jene Grundlinien  $K$ , für die die Systematik rationelle Bezeichnungen gibt. Es kann aber geschehen, daß aus dem Atom zwei, drei usw. Elektronen aus-

geschleudert werden. Hier sind zwei Fälle möglich: das Ausschleudern dieser Elektronen kann gleichzeitig oder nacheinander erfolgen. Es scheint, daß man sich an die erste Möglichkeit zu halten hat; man muß also annehmen, daß die Elektronen dem Atom gleichzeitig ent-rissen werden. In der *K*-Schale gibt es nur zwei Elektronen. Möglich, daß beide ausgeschleudert werden, oder eins von ihnen und eins aus anderen Schalen, z. B. aus der *L*-Schale. Es können zugleich drei Elektronen ausgeschleudert werden: zwei aus der *K*- und eins aus der *L*-Schale. Natürlich sind hier auch andere Kombinationen möglich. In Anbetracht einer gewissen, wenn auch ziemlich entfernten Analogie mit den erwähnten Funkenspektren hat Wentzel die in diesen Fällen auftretenden Spektren der Röntgenstrahlen als Funkenspektren bezeichnet. Bohr und Coster schlugen vor, die Bezeichnungen Spektrum der ersten, der zweiten usw. Art einzuführen, je nachdem, ob aus dem Atom ein, zwei usw. Elektronen ausgeschleudert werden; diese Terminologie benutzt auch Siegbahn. Sommerfeld spricht von Funkenspektren der ersten, zweiten usw. Ordnung, wenn zwei, drei usw. Elektronen ausgeschleudert werden. Die Energie der verschiedenen Niveaus ist nicht die gleiche, wenn ein, zwei usw. Elektronen, ausgeschleudert werden. Die Terme sind etwas verschieden, und darum erhält man ungleiche  $\lambda$  und  $\nu$  der entstehenden Strahlen, und damit erklärt sich die Herkunft der Linien, die dem Schema der Systematik der Linien des Spektrums der ersten Art nicht entsprechen. Die Theorie von Wentzel erklärt in zufriedenstellender Weise die Herkunft des Spektrums der zweiten Art.

**§ 9. Der Übergang von den Röntgenstrahlen zu den ultravioletten.** Zwischen den längsten Röntgenstrahlen ( $\lambda = 17,66 \text{ \AA}$ ), die heute bekannt sind, und jenen kürzesten ultravioletten Strahlen, die man 1914 kannte [Schumannstrahlen (Bd. II),  $\lambda$  um  $1000 \text{ \AA}$ ], liegt ein Zwischenraum von fast sechs Oktaven. In § 4 wurde eine Übersicht der Strahlen *K*, *L*, *M* und *N* gegeben. Der Bequemlichkeit halber wollen wir nochmals die Grenzen der Wellenlängen dieser Strahlen (in Ångström) mit Angabe der äußersten Glieder jener Elementenreihen, für die diese Strahlen gefunden wurden, zusammenstellen:

Strahlen	Elemente		Wellenlängen (Å)	
	von	bis	von	bis
<i>K</i> . . .	Na (11)	Ur (92)	11,884	0,104
<i>L</i> . . .	Fe (26)	Ur (92)	17,66	0,597
<i>M</i> . . .	Dy (66)	Ur (92)	9,923	2,248
<i>N</i> . . .	Bi (83)	Ur (92)	13,208	8,691

} . . . (34)

*K*-Strahlen sind für  $Z < 11$  und *L*-Strahlen für  $Z < 26$  nicht beobachtet worden. Heute kann man sagen, daß die sechs Oktaven,



die die zwei Gebiete der Strahlungsenergie voneinander trennten, von der Wissenschaft erobert sind. Dies geschah von zwei Seiten: einerseits gelang es, das Gebiet der ultravioletten Strahlen um etwa  $2^{1/2}$  Oktaven zu erweitern, andererseits konnte das Vorhandensein von Röntgenstrahlen im übrigbleibenden Gebiet der Strahlungsenergie nachgewiesen werden. Im Zusammenhang mit diesen Arbeiten, die wir hier betrachten werden, entsteht die Frage: Was werden wir unter der Bezeichnung „Röntgenstrahlen“ fernerhin verstehen? Bis vor kurzer Zeit schien die Lösung dieser Frage sehr einfach zu sein. Als Röntgenstrahlen bezeichnete man solche Strahlen, die beim Auftreffen von rasch bewegten Elektronen (Kathodenstrahl) auf die Oberfläche eines festen Körpers (Antikathode) entstehen, oder beim Auftreffen von so erhaltenen Strahlen auf eine solche Oberfläche (sekundäre Röntgenstrahlen); außerdem erschien als Charakteristik der Röntgenstrahlen ihre sehr kleine Wellenlänge. Diese Definition kam aber in Fortfall, als man die Existenz von Röntgenstrahlen bewies, deren Wellenlänge von derselben Größenordnung ist, wie die der äußersten, allmählich erreichten ultravioletten Strahlen. Auch kann die Methode der Gewinnung von Strahlen offenbar nicht als Charakteristik für irgend eine Strahlenart dienen. Als solche kann nur der Mechanismus ihres Entstehens gelten. Wie wir sahen, entstehen die Strahlen, welche von uns bis jetzt als Röntgenstrahlen bezeichnet wurden, wenn durch eine äußere Ursache einer der inneren Schalen des Atoms ein Elektron entrissen wird und auf den frei gewordenen Platz ein Elektron aus einem höher gelegenen Energieniveau fällt. Hier ist es nützlich, an Hand der Tabelle auf S. 115 zu zeigen, bei welchen Elementen der Auf- und Anbau der verschiedenen Schalen des Atoms beginnt.

- |   |   |            |
|---|---|------------|
| I. <i>K</i> -Schale. Beginn des Aufbaues H (1); Ende He (2);<br>2 Elektronen.   | } | . . . (35) |
| II. <i>L</i> -Schale. Beginn des Aufbaues Li (3); Ende Ne (10);<br>8 Elektronen.  |   |            |
| III. <i>M</i> -Schale. Beginn des Aufbaues Na (11).<br>Ende des Aufbaues Ar (18); 8 Elektronen.<br>Beginn des Anbaues Sc (21).<br>Ende des Anbaues Ni (28); 18 Elektronen.  |   |            |
| IV. <i>N</i> -Schale. Beginn des Aufbaues K (19).<br>Ende des Aufbaues Kr (36); 8 Elektronen.<br>Beginn des ersten Anbaues Y (39).<br>Ende des ersten Anbaues Pd (46); 18 Elektronen.<br>Beginn des zweiten Anbaues Ce (58).<br>Ende des zweiten Anbaues Lu (71);<br>32 Elektronen. |   |            |

Diese kleine Tabelle zeigt, bei welchen Elementen in den Atomen fertige Schalen  $K$ ,  $L$ ,  $M$  und  $N$  vorhanden sind und in welchen die Strahlen  $K$ ,  $L$ ,  $M$  und  $N$  entstehen können, wenn der vorhin erwähnte Mechanismus des Entstehens der Röntgenstrahlen als ihre Hauptcharakteristik gelten soll. Betrachtet man den Raum außerhalb des Atoms als ein „höher gelegenes Energieniveau“, so könnten  $K$ -Strahlen bereits beim Helium auftreten; verwirft man dagegen diesen Standpunkt, so würden sie bei Li erscheinen. Entsprechend könnten  $L$ -Strahlen bei Ne oder bei Na erscheinen;  $M$ -Strahlen bei Ar oder bei K;  $N$ -Strahlen bei Kr oder bei Rb. Somit bezeichnen wir als Röntgenstrahlen alle, die entstehen, wenn aus einer beliebigen Schale, mit Ausnahme der äußeren, deren Aufbau noch nicht beendet ist und die als Ursprung der gewöhnlichen Nicht-Röntgenstrahlen erscheint, ein Elektron ausgeschleudert wird. Eine solche Teilung erscheint jedoch etwas erkünstelt und wir werden sehen, daß einige Forscher sogar von  $K$ -,  $L$ -,  $M$ -Strahlen des Wasserstoffs sprechen.

Wir gehen zu den bemerkenswerten Arbeiten über, die zu einer Erweiterung des Spektrums der Röntgenstrahlen nach der Seite der großen Wellenlängen, man kann sagen, über das ganze Gebiet, das vorher die Röntgenstrahlen von den ultravioletten trennte, geführt haben. Betrachten wir vor allem die Grundlagen der Methode, deren sich die Forscher dabei bedient haben. Wir sahen in § 5 und 6, daß bei einem allmählichen Wachsen der Spannung  $V$  in der Röntgenröhre zuerst an der Antikathode Strahlen entstehen, die ein „weißes“ Spektrum liefern. Die Intensität dieses Spektrums wächst mit der Spannung  $V$  und seine scharfe Grenze verschiebt sich nach der Seite der abnehmenden Wellenlängen. Die Spannung  $V$  und die Wellenlänge  $\lambda$ , die der Grenze entsprechen, hängen durch die Gleichung (24 a) zusammen, wenn  $V$  und  $\lambda$  in Volt und Ängström ausgedrückt werden. Bei bestimmten Werten  $V_i$  und  $\lambda_i$  erscheinen gleichzeitig alle Linien der Gruppe  $A_i$ , wo  $A_i$  ein Energieniveau der Schalen  $K$ ,  $L$ ,  $M$ ,  $N$  bezeichnet, wie dies D. L Webster sehr überzeugend bewiesen hat. Die gleichen Größen dienen als Maß für die Energie dieses Niveaus; sie bestimmen auch die Grenze des Absorptionsspektrums. Bezeichnet man mit  $\lambda_m$  und  $V_m$  die Größen, die sich auf den härtesten ( $\lambda_{\min}$ ,  $V_{\max}$ ) Strahl der entstehenden Gruppe beziehen, so hat man

$$V_m < V_i, \lambda_m > \lambda_i \dots \dots \dots (36)$$

Der Bequemlichkeit halber wiederholen wir die Formel (24 a):

$$V \text{ (Volt)} \lambda \text{ (Å)} = 12\,340 \dots \dots \dots (37)$$

Fast alle Arbeiten ergeben für Elemente, die außerhalb der in (34) gezeigten Grenzen liegen, Größen  $V_i$  und  $\lambda_i$ , d. h.

eine Grenzspannung, oder was dasselbe ist, die Grenze des Absorptionsspektrums, nicht aber  $V_m$  und  $\lambda_m$ , die sich auf die Röntgenstrahlen selbst beziehen. Die Methode besteht in folgendem. Die Kathodenstrahlen fallen in der Röntgenröhre auf die Antikathode, die mit dem zu untersuchenden Stoff, oder einem, der diesen enthält, bedeckt ist. Die entstehenden Röntgenstrahlen fallen, ohne durch irgend einen festen Stoff (Glas, Quarz) gegangen zu sein, auf eine Metallplatte, die sekundäre Elektronen aussendet. Es wird die Intensität dieses Elektronenstromes, d. h. des sekundären Kathodenstrahls gemessen, z. B. mit Hilfe eines empfindlichen Elektrometers. Mit dem Ansteigen der Spannung  $V$  wächst die Intensität der „weißen“ Röntgenstrahlen und damit auch die Intensität des aus sekundären Elektronen bestehenden Stromes. Erreicht aber  $V$  den Wert  $V_i$ , so treten charakteristische Strahlen auf, das Steigen der Energie der Röntgenstrahlen geht schneller vonstatten, und dasselbe bezieht sich auch auf die Intensität  $i_2$  des Stromes der sekundären Elektronen. Zeichnet man eine Kurve, welche die Abhängigkeit der Stromstärke  $i_2$  von der Spannung  $V$  in der Röhre angibt, so muß in dieser Kurve bei  $V = V_i$  ein Bruch auftreten. In Wirklichkeit verfährt man etwas anders, indem man eine Röntgenröhre verwendet, in der das Gas bis zum heute höchst erreichbaren Grad verdünnt ist (von der Größenordnung  $10^{-6}$  mm Hg), so daß die Spannung  $V$  bei einer kalten Kathode gar keinen Strom hervorruft. Als Kathode dient ein glühender Draht, gewöhnlich aus Wolfram, der Elektronen aussendet (Bd. V). Die primäre Stromstärke  $J_1$  in der Röhre hängt vom Erwärmungsgrad des Drahtes ab. Die Stromstärke  $i_2$  ist in diesem Falle offenbar streng proportional zu  $J_1$ . Um diese Abhängigkeit auszuschließen, zeichnet man eine Kurve für die Abhängigkeit des Verhältnisses  $i_2 : J_1$  von der Spannung  $V$ . Die Abszissen der Bruchpunkte dieser Kurve liefern die Spannungen  $V_i$ , bei denen an der Oberfläche der Antikathode die Gruppen  $K, L, M, N$  der Röntgenstrahlen entstehen und denen eine Wellenlänge  $\lambda_i$  entspricht (Grenze des Absorptionsspektrums). Auf Grund dieser Darlegungen können wir, wenn es auch nicht ganz zutrifft, die gewöhnlichen, in der äußeren Hülle des Atoms entstehenden Spektren (betrachtet in Kap. 5) und die Röntgenstrahlen zu einem Ganzen vereinigen. In diesem Falle könnten wir auch die vielen Arbeiten, die nach der Methode der Elektronenstöße in Gasen und Dämpfen ausgeführt worden sind, hier mit erwähnen; man müßte dann die Spektralserien als den Strahlengruppen  $K, L, M$  und  $N$  analog oder als Spezialfälle derselben betrachten. Wir werden später (Kap. 9) sehen, daß z. B. Mohler und Foote  $V_i$  für verschiedene Gase und Dämpfe nach der beschriebenen Methode der Erregung von sekundären Elektronen bestimmt haben; ihre Apparatur mußte natürlich von der erwähnten wesentlich abweichen.

Betrachten wir kurz eine Reihe von Arbeiten, die nach der Methode der Erregung von sekundären Elektronen ausgeführt wurden. Die erste von diesen Untersuchungen stammt von O. M. Richardson und C. B. Bazzoni (1921). War die Antikathode mit Kohle bedeckt, so erschien der Bruch der Kurve bei  $V_i = 286$  Volt, was einer Wellenlänge von  $\lambda_i = 43,4 \text{ \AA}$  entspricht; die Autoren glauben, daß sie mit einem  $K$ -Strahl des Kohlenstoffs zu tun hatten. Eine Antikathode aus Mo ( $Z = 42$ ) ergab ein  $V_i = 356$  Volt, d. h. ein  $\lambda_i = 34,8 \text{ \AA}$ , was einer der Linien aus der  $M$ -Gruppe der Röntgenlinien entsprechen kann. E. H. Kurth (1921) untersuchte eine Reihe von Stoffen und fand für  $\lambda_i$  in Ängström folgende Größen:

Strahlen  $K = C 42,6; O 23,8.$

„  $L = C 375; V 248; Al 100; Si 82,5; Ti 24,5; Fe 16,3; Cu 12,3.$

„  $M = Al 326; Ti 85,3; Fe 54,3; Cu 41,6.$

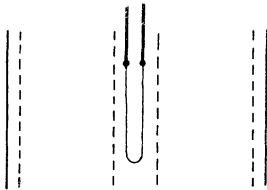
„  $N = Fe 247; Cu 116.$

Diese Zahlen entsprechen gut dem Gesetz von Moseley, siehe (8), wenn man sie mit den Wellenlängen derselben Strahlenart für Röntgenstrahlen der Elemente mit großen Ordnungszahlen vergleicht. Wir sahen in § 4, daß M. Siegbahn und R. Thoräus (1924) die Wellenlängen der  $L$ -Strahlen für Cu zu 13,10 und 13,39  $\text{\AA}$ , und für Fe zu 17,33 und 17,66  $\text{\AA}$  bestimmten; diese Zahlen stehen den von Kurth gefundenen nahe. Ferner bestimmte A. L. Hughes (1922) gleichfalls die Wellenlängen der  $K$ - und  $L$ -Strahlen für Kohlenstoff und Bor; seine Zahlen weichen von den von Kurth gefundenen stark ab. Darauf bestimmte J. Holtsmark (1922, 1923) für C, B, Li und Be die Größen  $V_i$  und die Wellenlängen der  $K$ -Strahlen. Er kam für C auf 43,0, für B auf 84,0, für Li auf 235, für Be auf 130  $\text{\AA}$ . J. C. McLennan und Miss M. L. Clark (1923) untersuchten gleichfalls B, Li und Be; sie fanden für jedes Element etwas verschiedene  $\lambda_i$ , die verschiedenen Energieniveaus entsprechen müssen. Ihre Zahlen sind folgende: B 83,7, 442 und 527  $\text{\AA}$ , Be 133  $\text{\AA}$ , 158, 608 und 772  $\text{\AA}$ , Li 334, 388 und 1029  $\text{\AA}$ . O. Stuhlmann (1922) führte Versuche mit W und Fe aus. Er fand für W acht Kurvenbrüche, die  $V_i$ -Werten von 4,4 bis 1750 Volt, d. h.  $\lambda_i$  von 2800 bis 7,04  $\text{\AA}$  entsprechen; für Fe von 3,3 bis 200 Volt, d. h.  $\lambda_i$  von 3763 bis 61,9  $\text{\AA}$ . G. K. Rollefson (1924) untersuchte das Fe, für das er neun einander sehr nahe gelegene Werte von  $V_i$  und  $\lambda_i$  fand; die Grenzwerte sind 46,8 und 160,1 Volt, d. h. 264 und 77,0  $\text{\AA}$ .

Alle diese Bestimmungen der Größen  $V_i$  und  $\lambda_i$  beziehen sich auf feste Stoffe, die entweder die Antikathode bildeten oder auf deren Oberfläche angebracht waren. F. L. Mohler und P. D. Foote (1922) haben als erste dieselben Größen für Gase und Dämpfe bestimmt. Fig. 29

ist eine rein schematische Darstellung ihres Apparates. Als Quelle der primären Elektronen diene auch hier ein Glühdraht (Mitte der Zeichnung). Er ist von einem sehr engen zylindrischen Netz umgeben. Dann gibt es noch ein ebensolches Netz, das von einer kompakten Röhre umschlossen ist; die Netze und die Röhre sind aus Metall. Der Raum innerhalb des Apparates ist mit dem Versuchsgas gefüllt. Das erste Netz hat das Potential  $+V_1$ , das hier die Rolle der Spannung  $V$  spielt.

Fig. 29.



Die Entfernung zwischen Draht und Netz ist sehr klein gewählt, damit die Elektronen die volle Geschwindigkeit  $V$  (in Volt) gewinnen können, ohne viele Zusammenstöße mit den Gasmolekülen erlitten zu haben. Im Raum zwischen den zwei Netzen finden diese Zusammenstöße, die eine Emission von Röntgenstrahlen durch die Gasmoleküle bewirken, statt. Diese Strahlen fallen auf das äußere Netz und erzeugen in ihm eine Aussendung von sekundären Elektronen, deren Intensität durch die Stromstärke zwischen diesem Netz mit dem Potential  $-V_2$  und dem äußeren Zylinder mit dem Potential  $V_3$  gemessen wird. Die primären, durch dieses Netz gegangenen Elektronen erreichen das zweite nicht, denn das elektrische Feld zwischen  $+V_1$  und  $-V_2$  treibt sie zurück. Auch hier zeichnete man die Abhängigkeit des Verhältnisses des Primärstromes zum sekundären von der Spannung  $V_1$ , d. h. von der Geschwindigkeit der primären Elektronen. Mohler und Foote untersuchten K, Na, Mg, P, Cl, N, O und C (in Gestalt von CO,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_2$ ). Wir bringen die für  $\lambda_i$  (in Ångström) gefundenen Werte:

K	Na	Mg	P	S	Cl	N	O	C
650	725	374	130	101	78,6	35,1	25,8	165
537	353	268	112	81,2	62,3	33,0	—	52,7
—	—	—	98	—	—	—	—	45,4
—	—	—	77,1	—	—	—	—	—

Einige von diesen  $\lambda_i$  halten sie für die Erregungsgrenze der  $K$ -Röntgenstrahlen (z. B. C 45,4, N 33,0, O 25,8) und andere — der  $L$ -Strahlen (z. B. die beiden  $\lambda_i$  für Na und Mg und  $\lambda_i = 98$  für P).

Die von uns angeführten Arbeiten füllen den Raum zwischen den Röntgenstrahlen und den ultravioletten völlig aus. Jedoch besteht ihr Nachteil darin, daß sie die Erregungsgrenzen  $\lambda_i$  der Röntgenstrahlen  $K$ ,  $L$ ,  $M$ ,  $N$  liefern, nicht aber die Wellenlängen dieser Strahlen, nicht einmal die der härtesten  $\lambda_m$ . Wir wissen lediglich, daß  $\lambda_m > \lambda_i$  ist, siehe (36). Es wäre sehr wichtig, das  $\lambda$  oder  $\lambda_m$  für die ganz weichen Röntgenstrahlen, die den oben gefundenen  $\lambda_i$  entsprechen,

unmittelbar zu bestimmen. Diese  $\lambda_i$  wurden bestimmt durch die Intensität des Stromes von sekundären Elektronen, d. h. durch diejenige Anzahl derselben, die in der Zeiteinheit ausgesandt wird und deren Wachsen sich in Abhängigkeit von der Spannung  $V$  plötzlich ändert. Es zeigt sich, daß man die Wellenlängen der Röntgenstrahlen selbst bestimmen kann, wenn man die Geschwindigkeit der sekundären Elektronen mißt. Jedoch kann diese Messung noch nicht mit einer solchen Genauigkeit ausgeführt werden, daß man die einzelnen Linien in den Gruppen  $K$ ,  $L$ ,  $M$  voneinander unterscheiden könnte. Man muß sich mit der Bestimmung einer Wellenlänge  $\lambda$  begnügen, die eine von diesen Gruppen charakterisiert; daher werden wir in der Folge  $\lambda$  statt  $\lambda_m$  schreiben. Die Methode zur Bestimmung der Wellenlänge  $\lambda$  oder der Frequenz  $\nu$  des Röntgenstrahles ist auf der Formel von Einstein

$$h\nu = \frac{1}{2}mv^2 + p_1 + p_2 \dots \dots \dots (38)$$

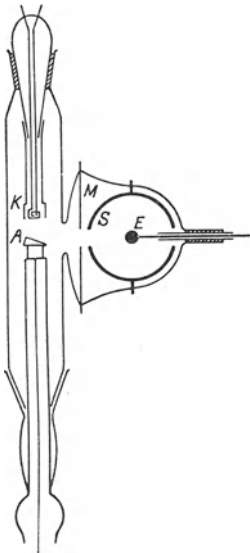
begründet.

Hier ist  $h\nu$  ein Quantum Strahlungsenergie, im gegebenen Falle die der Röntgenstrahlen, die infolge von Stößen seitens der primären Elektronen entstehen. Indem sie auf den Versuchsstoff auftrifft, geht sie teilweise in die Energie  $\frac{1}{2}mv^2$  des sekundären Elektrons über, dessen Geschwindigkeit  $v$  gemessen werden muß;  $p_2$  ist der Teil des Quantums, der beim Durchgang des Elektrons durch die Oberfläche des Körpers (Kontaktpotential) verbraucht wird; endlich ist  $p_1$  die Arbeit, die aufgewandt werden muß, um das Elektron dem Energieniveau, auf dem es sich befindet, zu entreißen. Die Größe  $p_2$  ist nicht groß, von der Ordnung 1 bis 2 Volt. Die Geschwindigkeit  $v$  wird durch die Ablenkung der sekundären Elektronen durch ein Magnetfeld bestimmt. Dieser Methode bedienten sich M. de Broglie (1921), R. Whiddington (1922), H. Robinson (1923) und P. J. Lukirski (1924). Die drei ersten Forscher befaßten sich hauptsächlich mit der Nachprüfung der mannigfaltigen Folgerungen, die sich aus der Formel (38) ergeben. Sie hatten es mit verhältnismäßig harten Röntgenstrahlen zu tun. P. J. Lukirski (1924) erzeugte sekundäre Elektronen auf der Oberfläche der Innensphäre eines Kugelkondensators (Bd. IV, 1). Das elektrische Feld zwischen den Belegungen des Kondensators zwingt alle sekundären Elektronen, die in allen möglichen Richtungen aus der Oberfläche der Innenkugel kommen, zu dieser zurückzukehren, ohne die Oberfläche der Außenkugel erreicht zu haben. Die Röntgenstrahlen dringen durch eine Öffnung in der Außenkugel und fallen auf die Oberfläche der inneren. Der Hauptteil des Apparates, dessen sich P. J. Lukirski bediente, ist in Fig. 30 abgebildet. Links sieht man die Röntgenröhre. In  $K$  befindet sich der glühende Kathodendraht (Wolfram), der die

primären Elektronen aussendet; zwischen  $K$  und der Antikathode  $A$  besteht eine Spannung  $V$  und fließt ein Strom  $J_1$ . Die auf der Oberfläche der Antikathode  $A$  entstehenden Röntgenstrahlen gelangen durch das Diaphragma  $M$  und durch die Öffnung in der Kugel  $S$  zur Oberfläche des Zinkkügelchens  $E$ .  $S$  und  $E$  bilden den Kugelkondensator; zwischen ihnen wird eine Potentialdifferenz  $V_2$  erzeugt. In diesem Falle ist, wie die Theorie zeigt,

Fig. 30.

$$e V_2 = \frac{1}{2} m v^2 \dots \dots (38 a)$$



Ohne auf weitere Einzelheiten einzugehen, begnügen wir uns mit der Angabe der Resultate, die P. J. Lukirski erhielt. Sie beziehen sich auf den  $K$ -Strahl des Kohlenstoffs, den  $L$ -Strahl des Aluminiums und auf den  $M$ -Strahl des Zinks. Für diese Strahlen fand er folgende Wellenlängen:

$$\left. \begin{array}{l} \text{C, Strahl } K, \lambda = 48,9 \text{ \AA} \\ \text{Al, } \quad \quad \quad L, \lambda = 154 \quad \quad \quad \text{,,} \\ \text{Zn, } \quad \quad \quad M, \lambda = 112 \quad \quad \quad \text{,,} \end{array} \right\} \dots (38 b)$$

Von den verschiedenen Arbeiten, die sich auf das Gebiet der weichen Röntgenstrahlen beziehen, erwähnen wir die interessanten Untersuchungen von M. F. Holweck (1920 bis 1923). Dieser Forscher setzte eine dünne Celluloidplatte, die hauptsächlich aus Kohlenstoff besteht, in die Bahn der Strahlen zwischen der Röntgenröhre und der Ionisationskammer, oder, in einigen Fällen, des Elektrokops; für Kathodenstrahlen ist Celluloid undurchdringlich. Der Autor untersuchte die Absorption der Röntgenstrahlen in Gasen und schloß aus der Veränderung des Absorptionsgesetzes auf das Vorhandensein von Strahlen von einer bestimmten Wellenlänge. Er findet, daß bei einer Spannung von 276 Volt das Celluloid  $K$ -Strahlen aussendet, die er dem Kohlenstoff zuschreibt. Er hat auch N, O und H untersucht; es zeigte sich, daß bis zu  $\lambda = 123 \text{ \AA}$  die Absorption dem Absorptionsgesetz der Röntgenstrahlen gehorcht. Die Absorptionsgrenze der  $L$ -Strahlen im Aluminium liegt bei  $\lambda = 193 \text{ \AA}$ . Dem Autor gelang es, bis zu den Strahlen  $\lambda = 493 \text{ \AA}$  zu kommen.

G. Reboul fand, daß schlechte Leiter, wie z. B. Papier, durch die ein elektrischer Strom fließt, Strahlen aussenden, die ebenfalls dem Gebiet zwischen den Röntgenstrahlen und den ultravioletten angehören. Er bestimmte ihre Absorption in verschiedenen Stoffen, verglich die Resultate mit den von Holweck gewonnenen und fand für die Wellen-

länge  $\lambda = 50 \text{ \AA}$ . Die mit dem Celluloid ausgeführten Versuche beweisen das Vorhandensein von Strahlen  $\lambda = 350 \text{ \AA}$ .

Die Forscher, deren Arbeiten wir in diesem Paragraphen betrachtet haben, waren bestrebt, die Lücke von sechs Oktaven zwischen den Röntgenstrahlen und den ultravioletten auszufüllen, indem sie von den ersteren ausgingen, d. h. sie versuchten Röntgenstrahlen von großer Wellenlänge zu erhalten. Jedoch erfolgte ein allmähliches Vordringen in diese Lücke auch von der Seite der ultravioletten Strahlen, deren Grenze bei  $\lambda = 1000 \text{ \AA}$  (Schumannstrahlen, Bd. II) lag. Heute ist sie dank den Arbeiten von Lyman und Millikan bis zu  $\lambda = 136 \text{ \AA}$  vorgeückt, d. h. fast um drei Oktaven, so daß die Gebiete der Röntgenstrahlen und der ultravioletten sich stark überlagern (siehe Kap. 8). Dem reichen Material, das in den Resultaten aller dieser Arbeiten niedergelegt ist, muß noch all das hinzugefügt werden, was die Messungen der Ionisationspotentiale der Gase und Dämpfe ergeben haben; die hierher gehörenden Forschungen sollen in Kap. 9 betrachtet werden. Gegenwärtig (1925) ist den Forschern die Aufgabe gestellt, jene Synthese alles dessen, was uns über die Spektren, die von den Elementen vom Wasserstoff bis zum Uran ausgesandt werden, bekannt ist, durchzuführen, und die schon zu Beginn dieses Paragraphen erwähnt wurde. Den Versuch einer solchen Synthese hat zum erstenmal W. Kossel (1920) gemacht, nach ihm J. C. McLennan. Letzterer verlängerte die Linien, die für die Röntgenstrahlen die Abhängigkeit der Größen  $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$  von den Ordnungszahlen  $Z$  der Elemente (siehe Fig. 21 und 22) auf dem Gebiet der sichtbaren Strahlen ausdrücken. Sommerfeld (A. u. S., 4. Aufl., Fig. 115, S. 572) hat die Zeichnung von McLennan etwas abgeändert und vervollständigt. Wir bringen diese Zeichnung nicht, da sie noch nicht als endgültig bezeichnet werden kann und ihre Einzelheiten noch nicht geklärt sind. Über die Frage nach der erwähnten Synthese aller Teile des Spektrums ist in letzter Zeit eine Reihe von Abhandlungen von R. A. Millikan erschienen.

**§ 10. Röntgenstrahlen und Kristalle.** In Bd. IV, 2 (erste Auflage) ist die von Laue (1912) entdeckte Diffraktion der Strahlen in Kristallen ausführlich dargelegt worden. Sie hat zum erstenmal Gelegenheit gegeben, die wahre Natur der Röntgenstrahlen als eines Spezialfalls der Strahlungsenergie zu deuten. Auf Grund dieser Entdeckung entstanden zwei umfangreiche Wissenschaften, von denen die erste sich auf die Röntgenstrahlen bezieht. Ihr ist dieses Kapitel gewidmet. Doch es erwuchs noch eine zweite Wissenschaft, es zeigte sich unerwartet gewissermaßen eine Wechselwirkung zwischen den Röntgenstrahlen und den Kristallen. Die Kristalle haben die Natur der Röntgenstrahlen auf-



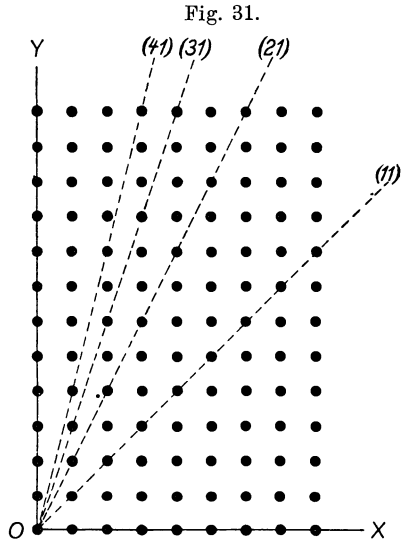
gedeckt und gaben uns die Möglichkeit, ihre Wellenlängen zu messen und ihre Systematik zu schaffen. Doch sind auch die Röntgenstrahlen ihrerseits nichts schuldig geblieben: sie haben den inneren Aufbau der Kristalle aufgedeckt und die Frage nach der Lage der Moleküle und Atome in den Kristallen restlos gelöst, wobei man völlig neue und unerwartete Resultate erhielt. Es entstand eine neue Wissenschaft vom Aufbau der kristallinen Stoffe; sie verfügt bereits über eine gewaltige Literatur und es sind ihr Werke gewidmet, die den Charakter von Lehrbüchern aufweisen. Und in den letzten Jahren hat sich das Gebiet dieser Wissenschaft noch erweitert, und man kann hoffen, daß die Röntgenstrahlen auch den Aufbau der Flüssigkeiten und anderer amorpher Stoffe beleuchten werden. Diese zweite Wissenschaft entstand auf Grund einer neuen Auffassung von der Entstehung der Laueschen Diagramme, d. h. der symmetrischen Flecke und Punkte, die man auf einer photographischen Platte erhält, wenn man sie Röntgenstrahlen aussetzt nach Beeinflussung dieser Strahlen durch Kristalle. Diese neue Auffassung ist von zwei englischen Forschern W. H. Bragg und W. L. Bragg (Vater und Sohn) und von einem russischen G. W. Wulf (Moskau) zum Ausdruck gebracht worden; ihnen gebührt die hohe Ehre, einen neuen Weg zur Erforschung der Struktur der Materie entdeckt zu haben.

Die ganze zweite Wissenschaft müssen wir hier übergehen, denn sie paßt ihrem Charakter nach nicht in den Rahmen dieses Buches. Ohne Zweifel sind ihre Hauptresultate auch für die Physik von großer Bedeutung, doch müssen wir uns mit einigen Andeutungen begnügen. Das Studium dieser Wissenschaft, die heute einen Teil der Kristallographie darstellt, erfordert gründliche Kenntnisse der letzteren, ihrer Systematik, Nomenklatur und Gesetze. In diesem Paragraphen werden wir die Methode der Bestimmung der Wellenlänge der Röntgenstrahlen betrachten, die auf einer zuerst von den Braggs und von Wulf ausgesprochenen Idee beruht, sowie eine Reihe von Abarten dieser Methode.

Es ist in Bd. V gesagt worden, daß die Kristallographie den Kristallen schon seit längerer Zeit die Struktur eines Raumgitters zumißt, in dessen Ecken sich nach Auffassung dieser Wissenschaft die Moleküle des Stoffes befinden. Man erhält ein solches Gitter, wenn man drei sich gegenseitig schneidende Systeme von Ebenen hat, wobei in jedem System die Ebenen einander parallel und gleich weit voneinander entfernt sind. Im allgemeinen Falle sind diese Entfernungen in den drei Systemen nicht die gleichen. Die Punkte, in denen sich drei Ebenen schneiden, die drei verschiedenen Systemen angehören, sind die Knotenpunkte des Gitters, in denen sich, wie man annahm, die Moleküle befinden. Wir haben den einfachsten Fall, wenn die drei Systeme von Ebenen aufeinander senkrecht stehen und wenn in allen drei Systemen die Abstände der Ebenen voneinander die gleichen sind. In diesem Falle

erhält man ein kubisches Raumgitter; hierher gehören die Kristalle des regelmäßigen Systems (Würfel, Oktaeder usw.). In der Folge werden wir annehmen, daß wir ein solches kubisches System vor uns haben, d. h. einen Kristall des regelmäßigen Systems.

In jedem Raumgitter kann man Ebenen ziehen, die besonders dicht mit Knoten besät sind. Wir nehmen ein kubisches Gitter, in dem alle Ebenen aller drei aufeinander senkrechten Systeme von Ebenen offenbar ganz gleiche Rollen spielen. Eine von ihnen nehmen wir als Figurebene (Fig. 31); die Knoten bezeichnen wir mit Punkten. Sie teilen gewissermaßen die Ebene in Quadrate ein, die den Seiten der Würfel, in deren Ecken den Knoten des Raumgitters entsprechen. Zwei Ebenen  $X$  und  $Y$  und die Figurebene, die den drei Hauptsystemen der Ebenen angehören, treffen sich im Knoten  $O$ . Diese drei Ebenen sind am dichtesten mit Knoten besät. Ferner sind die Ebenen  $(1,1)$ ,  $(2,1)$ ,  $(3,1)$ ,  $(4,1)$ , deren Neigungen gegen die Figurebene offenbar verschieden sind, in abnehmender Reihenfolge mit Knoten besät. Eine jede der betrachteten Ebenen kann eine natürliche Seite des Kristalls sein. Ferner ist es klar, daß jede von ihnen ein System von parallelen Ebenen, die gleich dicht mit Knoten besät sind, repräsentiert. Die Bedeutung der Symbole  $(1,1)$ ,  $(2,1)$  usw. ist aus der Zeichnung klar ersichtlich;  $X$  ist die Ebene  $(0,1)$  und  $Y$   $(1,0)$ .



Jetzt können wir die Grundidee der beiden Bragg und G. W. Wulf erklären; übrigens teilt Bragg, der Vater, mit, daß diese Idee von seinem Sohn stammt; die ganze übrige Arbeit ist aber von ihnen gemeinsam geleistet. Wie wir sahen (Bd. V), haben Laue und seine Gehilfen, Friedrich und Knipping, ein Kristallplättchen senkrecht zu den Röntgenstrahlen aufgestellt und erhielten Diffraktionsabbildungen oder „Diagramme“, wie man sie jetzt zu nennen pflegt, auf einer hinter dem Kristall aufgestellten photographischen Platte. Ferner sahen wir, daß die Entstehung des Diagramms selbst damit erklärt wird, daß alle Teilchen, die sich in den Knoten des Raumgitters befinden, unter Einwirkung der bis zu ihnen gelangenden Röntgenstrahlen zu Emissionszentren derselben Strahlen werden. Indem diese Strahlen untereinander

interferieren, ergeben sie das im Diagramm dargestellte Bild. Wir wollen daran erinnern, daß jeder Fleck des Diagramms aus Strahlen von einer bestimmten Wellenlänge besteht. Das, was in Fig. 31 in einer Ebene dargestellt ist, läßt sich leicht auf ein Raumgitter übertragen. Ebenen, die mit regelmäßig verteilten Knoten dicht besät sind, werden als Netzebenen bezeichnet. In Bd. V wurden bereits die Grundlagen der Bragg'schen Methode dargelegt; wir wiederholen das Wesentlichste und fügen die nötigen Ergänzungen hinzu.

In Fig. 32 bezeichnen die Punkte die Knoten des Raumgitters.  $A O P$  ist die Richtung des einfallenden Strahles,  $O Q$  die des Diffraktionsstrahles, der aus dem Kristall tritt und auf der photographischen Platte einen Fleck ergibt. Unter Benutzung der in Bd. V angegebenen Formeln ist es ein leichtes, folgenden äußerst wichtigen Satz zu beweisen. Die Ebene  $M M$ , die auf der Ebene  $A O Q$  senkrecht steht und den Winkel zwischen  $O P$  und  $O Q$  halbiert, ist eine Netzebene; sie kann auch eine der natürlichen Seiten des Kristalls sein. Daraus folgt, daß die Entstehung des Diffraktionsstrahles  $O Q$  als ein Resultat der Reflexion durch die Netz-

Fig. 32.

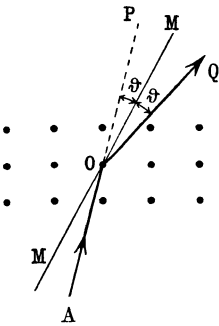
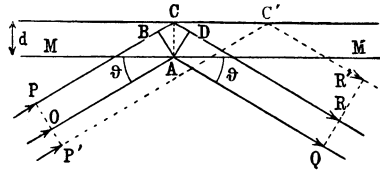


Fig. 33.



ebene  $M M$  betrachtet werden kann. Jedoch haben wir hier nur eine rein geometrische Analogie vor uns; in Wirklichkeit ist der Unterschied zwischen dieser und einer gewöhnlichen Reflexion sehr groß. Erstens erfolgt die Reflexion nicht durch eine einzige, sondern durch eine große Zahl von gleichen, einander parallelen Netzebenen, bis zu denen die auf den Kristall fallenden Röntgenstrahlen dringen. Zweitens können bei der angegebenen Richtung der einfallenden Strahlen ( $A O$ ) und dem gegebenen System von Netzebenen nur Strahlen von einer ganz bestimmten Wellenlänge  $\lambda$  reflektiert werden. Gehen, nach der Methode von Laue, durch den Kristall „weiße“ Röntgenstrahlen, die ein kontinuierliches Spektrum ergeben, so werden nur einige Strahlen von verschiedenen  $\lambda$  reflektiert, und zwar durch verschieden gelegene Systeme von Netzebenen und natürlich in verschiedenen Richtungen. Alle übrigen Strahlen des weißen Spektrums werden durch den Kristall gehen, ohne ihre Richtung zu ändern. Sendet man durch den Kristall charakteristische Strahlen, z. B.

des Stoffes der Antikathode, so könnte die Methode von Laue sie nicht nachweisen, außer vielleicht zufällig, wenn eine günstig gelegene Netzebene vorhanden ist.

Leiten wir die Formel der Bragg'schen und Wulfschen Methode ab, deren man sich in der praktischen Spektroskopie der Röntgenstrahlen fortwährend bedient. Es möge (Fig. 33)  $MM$  eine Netzebene des Kristalls sein, auf die ein Strahl  $OA$  fällt; den Winkel  $\vartheta$ , der vom Strahl und der Ebene  $MM$  gebildet wird (nicht aber vom Strahl und der Normalen zu dieser Ebene), wollen wir als Einfallswinkel bezeichnen. Die dieser Ebene am nächsten gelegene, aus demselben System von einander parallelen Netzebenen, befindet sich von dieser in einer gewissen Entfernung, die wir mit  $d$  bezeichnen wollen. Angenommen,  $A$  und  $C$  seien Knotenpunkte, von denen die Strahlen  $AQ$  und  $CR$  ausgehen, die die Reflexionswinkel  $\vartheta$  mit den zwei betrachteten Ebenen bilden. Um die Gangdifferenz der zwei Strahlen  $OAQ$  und  $PCR$  zu bestimmen, fällen wir aus  $A$  zwei Senkrechte  $AB$  und  $AD$  auf die Strahlen  $PC$  und  $CD$ . Die gesuchte Gangdifferenz beträgt  $BC + CD = 2d \sin \vartheta$ , denn es ist  $BC = CD = d \sin \vartheta$ . Man kann damit rechnen, daß die zwei Strahlen  $AQ$  und  $CR$  sich auf der Oberfläche der photographischen Platte oder im Innern der Ionisationskammer, die (relativ zum Abstand  $d$ ) vom Kristall sehr weit entfernt sind, treffen. Damit die zwei Strahlen  $AQ$  und  $CR$  interferierend ein Energiemaximum ergeben, muß ihre Gangdifferenz einer ganzen Zahl  $n$  von Wellenlängen  $\lambda$  der einfallenden Strahlen gleich sein. Auf diese Weise erhalten wir die berühmte Gleichung

$$2d \sin \vartheta = n \lambda \quad \dots \dots \dots (39)$$

Hier ist  $d$  eine gegebene Größe, die vom gewählten Kristall und vom System der Netzebenen, deren man sich bedient, abhängt, z. B. von der Seite des Kristalls, auf die man unter dem Einfallswinkel  $\vartheta$  die Strahlen richtet. Es gehen nämlich in dem von den Braggs eingeführten Verfahren die zu untersuchenden Röntgenstrahlen nicht, wie bei Laue, durch den Kristall, sondern sie werden durch seine Oberfläche reflektiert. Formel (39) zeigt, daß es für Strahlen von der Wellenlänge  $\lambda$  eine Reihe von Einfallswinkeln  $\vartheta$  gibt, bei denen ein Strahl  $OQ$  (Fig. 33) entsteht, d. h. eine „Reflexion“ erfolgt. Diese Winkel werden nach Formel (39) bestimmt, wenn in dieser  $n = 1, 2, 3$  usw. gesetzt wird; bezeichnet man sie mit  $\vartheta_1, \vartheta_2, \vartheta_3 \dots$ , so hat man

$$2d \sin \vartheta_1 = \lambda; \quad 2d \sin \vartheta_2 = 2\lambda; \quad 2d \sin \vartheta_3 = 3\lambda \text{ usw.} \quad (39a)$$

Somit kann ein Strahl von gegebener Wellenlänge  $\lambda$  eine Reihe von Diffraktionsreflexionen bei ganz bestimmten Einfallswinkeln  $\vartheta_1, \vartheta_2$  usw. ergeben. In diesem Falle spricht man von Reflexionen der

ersten, zweiten usw. Ordnung, oder von einer Beobachtung in der ersten, zweiten usw. Ordnung. Je höher die Ordnung, desto größer ist der Einfallswinkel  $\vartheta$ .

Wir sprechen hier von einer „Reflexion“ der Strahlen, denn es zeigt sich, daß den Gesetzen gewöhnlicher Reflexion Genüge getan ist. Wie gesagt, besteht jedoch zwischen der Diffraktionsreflexion und der gewöhnlichen dem Wesen nach ein gewaltiger Unterschied. Vor allem ist es klar, daß bei einem gegebenen Einfallswinkel  $\vartheta$  nur Strahlen von bestimmten Wellenlängen reflektiert werden können, und zwar, wenn man in (39) nacheinander  $n = 1, 2, 3$  usw. setzt, die Strahlen mit den Wellenlängen

$$\lambda = 2d \sin \vartheta, \quad \frac{\lambda}{2}, \quad \frac{\lambda}{3}, \quad \frac{\lambda}{4} \dots \dots \dots (39b)$$

Ferner erfolgt die Reflexion nicht an einer Ebene, sondern an einem System von sehr vielen einander parallelen Netzebenen. In der Tat sind in Fig. 33 nur zwei Netzebenen dargestellt; aber es ist klar, daß, wenn sie Strahlen ergeben, deren Gangdifferenz einer ganzen Zahl von Wellen gleich ist, dasselbe sich auch auf das ganze System der Netzebenen beziehen muß. Endlich ist es sehr wichtig, daß alle Knoten einer gegebenen Netzebene völlig gleiche Rollen spielen. In Fig. 33 wählten wir die Punkte  $A$  und  $C$  so, daß  $AC$  auf den zwei Netzebenen senkrecht steht. Das Resultat wäre aber das gleiche, wenn wir die Punkte  $A$  und  $C'$  gewählt hätten, denn zwischen den Strahlen  $PCR$  und  $P'C'R'$  besteht keine Gangdifferenz. Nicht minder wichtig ist es, daß die Verteilung der Knoten auf den Netzebenen, z. B. der Abstand zwischen ihnen, keine Rolle spielt. Alle Knoten des ganzen Systems von parallelen und voneinander gleich weit entfernten Netzebenen sind an der Bildung des „reflektierten“ Strahles in gleichem Maße beteiligt. In Fig. 33 brauchten die Punkte  $A$  und  $C$  oder  $A$  und  $C'$  gar nicht einmal in der gleichen Einfallsebene zu liegen.

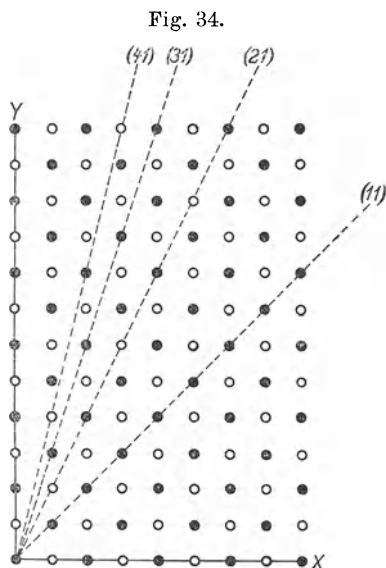
Um die Formel (39) benutzen zu können, muß man  $d$  kennen, d. h. den Abstand zwischen den benachbarten Ebenen des Systems der Netzebenen. Dieser Abstand ist abhängig vom gewählten Kristall und von dem System der Netzebenen im Kristall, dessen man sich bedient. In Fig. 31 waren die Richtungen der Ebenen verschiedener Systeme für den Fall eines einfachen kubischen Gitters dargestellt: die Ebenen  $X$  (oder  $Y$ ),  $(1,1)$ ,  $(2,1)$ ,  $(3,1)$ ,  $(4,1)$ . Für irgend einen Spezialfall muß  $d$  durch Berechnung gefunden werden. Als solchen nimmt man den Fall des Steinsalzes ( $\text{NaCl}$ ), wobei die Netzebenen den Seiten des Würfels (den Ebenen  $X$  oder  $Y$  in Fig. 31) parallel sind. Um die Berechnung von  $d$  in diesem Falle durchzuführen, müssen wir auf ein äußerst wichtiges und interessantes Resultat hinweisen, das man bei

der Erforschung der Struktur der Kristalle mit Hilfe von Röntgenstrahlen erzielte. Es ist von den Braggs entdeckt worden und besteht in folgendem. Es ist oben bemerkt worden, daß die alte Lehre von der Struktur der Kristalle annahm, in den Knoten des Raumgitters befinden sich die Moleküle des Stoffes, aus dem der Kristall besteht. Es zeigte sich, daß **sich in den Knoten nicht ganze Moleküle befinden, sondern Bestandteile von ihnen, d. h. einzelne Atome oder bestimmte Atomgruppen.** Doch auch dies ist nur in den wenigsten, einfachsten Fällen in der Tat so. Gewöhnlich befinden sich die einen Atome oder Atomgruppen in den Knoten des Grundgitters, die anderen aber an bestimmten Stellen der Seiten oder der Zellen, in die das Gitter den Raum einteilt. Diese unerwartete Entdeckung zeigt, daß beim kristallinen Zustand des Stoffes von einzelnen Molekülen nicht die Rede sein kann. Der ganze Kristall erscheint gewissermaßen als ein riesiges Molekül.

Beim Steinsalz erwies es sich, daß sich in den Knoten des kubischen Gitters nicht Na Cl-Moleküle befinden, sondern einzelne Atome von Na und Cl, die sich abwechseln. In den Ecken des Würfels  $d^3$  befinden sich 4 Na-Atome und 4 Cl-Atome, wobei an den Enden einer jeden der

12 Seiten ungleichnamige Atome ihren Platz haben. Der kürzeste Abstand zwischen zwei gleichnamigen Atomen ist  $a = 2d$ . In Fig. 34 haben wir eine Wiederholung der Fig. 31; es ist eine Netzebene des Steinsalzes dargestellt, wobei mit den schwarzen und den weißen Kreisen Na- und Cl-Atome bezeichnet sind. Schon hier zeigt es sich, daß die Netzebenen bezüglich der in ihnen befindlichen Atome ungleich sind; man hat Ebenen zweierlei Art zu unterscheiden. In den Reihen X, (2,1), (4,1) wechseln die Na- und Cl-Atome ab; in den Reihen (1,1), (3,1) befinden sich nur gleichnamige Atome.

Berechnen wir  $d$  für das Steinsalz. Denkt man sich jedes Na- und Cl-Atom im Zentrum eines Würfels  $d^3$ , so füllen diese Würfel den ganzen Raum aus. Daraus folgt, daß auf ein Volumen  $2d^3$  die Masse  $23,00 + 35,46$  (Atomgewichte von Na und Cl), d. h. 58,46 entfällt, wenn man die Masse eines Sauerstoffatoms gleich 16 setzt. Ein Grammolekül des Steinsalzes, d. h. 58,46 g, enthält  $L = 6,06 \cdot 10^{23}$  (Avo-



gadrozahl) (Na + Cl)-Moleküle, die das Volumen  $2d^3L$  besitzen; daraus erhält man die Dichte  $\delta$  des Steinsalzes zu

$$\delta = \frac{58,46}{2d^3L}.$$

Steinsalz hat aber ein  $\delta = 2,164$ ; setzt man  $\delta$  und  $L$  ein, so findet man für das Steinsalz

$$d = \sqrt[3]{\frac{58,46}{2 \cdot 2,164 \cdot 6,06 \cdot 10^{23}}} \text{ cm}$$

oder

$$d = 2,814 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 2,814 \text{ \AA} \dots \dots \dots (40)$$

Diese Zahl benutzte bereits Moseley. Heute ist sie allgemein angenommen; Siegbahn und seine Mitarbeiter schreiben

$$d = 2,81400 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 2,81400 \text{ \AA} \dots \dots \dots (40a)$$

und wollen damit zum Ausdruck bringen, daß man bei dieser Zahl endgültig bleiben soll, ohne sie noch weiteren Abänderungen zu unterwerfen, wie dies E. Wagner (1916) in einer der Frage nach der Genauigkeit der Messung von Wellenlängen  $\lambda$  der Röntgenstrahlen gewidmeten Schrift als erster vorschlug. Es ist nämlich die absolute Genauigkeit der Größe  $d$  nicht so überaus wichtig. Viel wichtiger ist es, daß die zahlreichen bereits durchgeführten Messungen von Wellenlängen  $\lambda$ , sowie alle zukünftigen Bestimmungen vergleichbar bleiben, d. h. daß  $\lambda$  stets in gleichen Längeneinheiten ausgedrückt wird. Strenggenommen, ist durch Formel (40a) die Definition eines besonderen röntgenologischen Ångströms gegeben, das sich vom gewöhnlichen spektroskopischen Ångström, dessen Länge durch die Wellenlänge der roten Cadmiumlinie (Bd. II) bestimmt wird, unterscheiden kann. Über das Verhältnis der beiden Ångströme „nach Cd“ zu „nach NaCl“ etwas zu sagen, ist schwer. Sommerfeld (A. u. S., 4. Aufl., S. 243) glaubt, daß die Avogadrozahl mit einer Genauigkeit von 1 Proz. bekannt ist, und dies führt zum Resultat, daß die beiden Ångströms voneinander um  $\frac{1}{3}$  Proz. abweichen können. Jedoch gibt Millikan die Zahl  $6,062 \pm 0,006$  und das bedeutet eine Schwankung von 0,1 Proz. und ergibt für die beiden Ångström einen Unterschied von  $\frac{1}{30}$  Proz.

Hat man die Zahl (40a) angenommen, so kann man  $d$  für einen anderen Kristall bestimmen, indem man die Wellenlänge  $\lambda$  eines beliebigen Röntgenstrahls, die mit Hilfe des Steinsalzes bestimmt wurde, mittels des anderen gewählten Kristalls mißt. Dann ergibt Formel (39), in der jetzt  $\lambda$  bekannt ist, das gesuchte  $d$ . In Anbetracht der Bedeutung,

die man der Formel (39) zumessen muß, ist es von großer Wichtigkeit, ihren Genauigkeitsgrad zu bestimmen. Man kann sie in der Gestalt

$$\frac{\lambda}{2d} = \frac{\sin \varphi_n}{n} \dots \dots \dots (41)$$

schreiben, wo  $\varphi_n$  den Winkel der Reflexion  $n$ -ter Ordnung darstellt; es ist klar, daß die rechte Seite konstant, d. h. von  $n$  unabhängig sein muß. C. G. Darwin (1914) hat als erster gezeigt, daß die Formel (41) nicht ganz genau sein kann. Die ersten experimentellen Untersuchungen von W. Stenström (1919) haben kleine Abweichungen von der Formel gezeigt, die dann von E. Hjalmar (1920) eingehend erforscht wurden. Letzterem gelang es (für einen der  $L$ -Strahlen des Wolframs), bis zu  $n = 10$  zu gelangen. Es zeigte sich, daß für die Strahlen der Metalle W, Cu, Fe, Va, Sc, Sn und K die linke Seite der Gleichung (41) mit wachsender Ordnung  $n$  abnimmt. Dieses Abnehmen erfolgt zuerst rasch, verzögert sich dann aber. Doch ist es im allgemeinen nicht groß; so ist der Logarithmus der rechten Seite in (41) für Wolfram gleich  $\bar{8},926\ 952\ 3$  bei  $n = 1$ , darauf  $\bar{8},926\ 298\ 6$  bei  $n = 2$  und  $\bar{8},925\ 959\ 4$  bei  $n = 10$ . P. P. Ewald (1920) hat eine Theorie der Reflexion entwickelt, indem er von den klassischen Vorstellungen über die schwingenden, Strahlen ausstrahlenden Punkte oder Dipole ausging; dabei hat er die Wechselwirkung der Dipole mit berücksichtigt. Er erhält die Formel

$$\log \frac{\lambda}{2d} = \lg \frac{\sin \varphi_n}{n} - \frac{A}{n^2} \dots \dots \dots (41a)$$

Bei  $A = 0$  erhält man die Gleichung (41); die Theorie zeigt, daß  $A$  eine sehr kleine Größe ist und daß die Korrektur sich nur bei sehr genauen Messungen bemerkbar macht.

Formel (39) zeigt, zwischen welchen Grenzen der Wellenlängen  $\lambda$  man die Methode der Reflexion durch Kristalle benutzen kann. Für sehr kleine  $\lambda$  erhält man bei  $n = 1$  einen sehr kleinen Winkel  $\varphi$ , den genau zu messen sehr schwierig ist. Es spielt keine wesentliche Rolle, wenn man einen Kristall durch einen anderen ersetzt, denn die Größen  $d$  für verschiedene Kristalle weichen nur wenig voneinander ab. Das kleinste  $a = 2d$  fand man für den Diamant, und zwar  $a = 3,55 \cdot 10^{-8}$ , während für Steinsalz  $a = 5,63 \cdot 10^{-8}$  ist. Man kann zu Reflexionen einer höheren Ordnung ( $n = 2, 3$  usw.) übergehen, doch verringert sich dann die Intensität der Strahlen ganz außerordentlich. Wie Bragg findet, verhalten sich die Intensitäten der reflektierten Strahlen der ersten fünf Ordnungen ( $n = 1, 2, 3, 4, 5$ ) untereinander wie  $100:20:7:3:1$ . Dasselbe gilt beim Übergang zu anderen Systemen von Netzebenen (siehe Fig. 31 und 34). Bei großen  $\lambda$  verlangt die Gleichung (39) bei  $n = 1$  ein  $2d > \lambda$ . Für Steinsalz ist  $2d = 5,63 \text{ \AA}$ ,



und daher kann man es nur bis zu  $\lambda = 5 \text{ \AA}$  benutzen. Für  $\lambda > 5 \text{ \AA}$  kann man Gips benutzen, für den  $d = 7,621 \text{ \AA}$  ist, so daß man  $\lambda = 15 \text{ \AA}$  erreichen kann. Überhaupt kann man sagen, daß man nach der Methode der Reflexion der Strahlen durch Kristalle Wellenlängen von  $0,1 \text{ \AA}$  bis zu  $15 \text{ \AA}$  messen kann. Siegbahn gibt folgende Tabelle der Größen  $d$  (in Ångström) für verschiedene Kristalle, deren man sich am meisten bei dieser Methode bedient.

Na Cl	Kalkstein	Quarz	Gips	Zucker	Glimmer	Carborundum
$d = 2,81400$	3,02904	4,247	7,578	10,57	10,1	2,49

Zuweilen wurde noch gelbes Blutlaugensalz  $K_4Fe(CN)_6$  verwandt, für das Moseley  $d = 8,454 \text{ \AA}$  und Siegbahn  $d = 8,408 \text{ \AA}$  fanden.

**§ 11. Die Wellenlängenmessung der Röntgenstrahlen.** Die Grundlage der heute gebräuchlichen Methoden der Wellenlängenmessung ist aus dem letzten Paragraphen ersichtlich; sie besteht in der Anwendung der Formel (39)

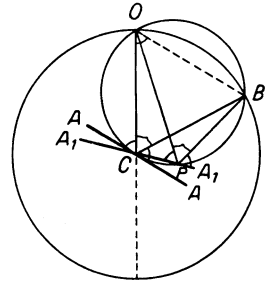
$$2d \sin \vartheta = n\lambda \dots\dots\dots (42)$$

Es ist der Grund erwähnt worden, woher man sich nach Möglichkeit der Reflexion erster Ordnung ( $n = 1$ ) bedient. Es gibt mehrere Methoden zur praktischen Anwendung der Formel (42), doch ist die Grundlage stets die gleiche. Die zu untersuchenden Röntgenstrahlen, gewöhnlich horizontale, fallen auf die Oberfläche einer vertikal aufgestellten kristallinen Platte; die „reflektierten“ Strahlen gelangen in eine Ionisationskammer, oder auf eine photographische Platte, die wir „Film“ nennen wollen. Einer Ionisationskammer haben sich die Braggs bedient; heute wird fast ausschließlich die photographische Methode angewandt. Da  $d$  bekannt ist, so läßt sich die ganze Messung auf die Bestimmung des Winkels  $\vartheta$  der Diffraktionsreflexion zurückführen; es ist klar, daß man einen Winkelmeßapparat benutzen muß. Muß dabei der Kristall in Rotation versetzt werden, so ist es erforderlich, daß die Rotationsachse in der reflektierenden Ebene des Kristalls liegt. Bei sehr harten Strahlen, d. h. solchen von kleiner Wellenlänge  $\lambda$ , entsteht eine gewisse Schwierigkeit bei der Bestimmung der Ebene, die als Reflexionsebene angenommen werden muß. Wie wir sahen, entstehen die reflektierten Strahlen in allen Knoten des ganzen Systems von parallelen Netzebenen, d. h. in einer gewissen Schicht des Kristalls. Zweifellos ist die Dicke dieser Schicht sehr gering, doch kann bei sehr kleinen  $\lambda$  dieser Umstand eine fühlbare Rolle spielen. Die Oberflächenebene des Kristalls spielt keine wesentliche Rolle, und die Reflexion kann völlig regelmäßig verlaufen, auch wenn die Oberfläche des Kristalls nicht glatt ist. Betrachten

wir die hauptsächlichsten Abarten der beschriebenen allgemeinen Messungsmethoden der Wellenlängen  $\lambda$ .

I. Die Methode der Braggs (W. H. Bragg und W. L. Bragg). Die Quelle der Röntgenstrahlen ist feststehend. Der Kristall befindet sich auf einem drehbaren Tischchen; die Ionisationskammer enthält gewöhnlich  $\text{SO}_2$  oder, für sehr harte Strahlen, Bromäthyl. Die Kammer rotiert um dieselbe Achse wie der Kristall. Interessant ist die von den Braggs eingeführte „Brennpunktmethode“, die aus Fig. 35, die von Siegbahn stammt, leicht zu verstehen ist. Es möge  $O$  der Spalt sein, von dem die etwas divergierenden Strahlen ausgehen;  $AA$  ist der Kristall, der um eine durch  $C$  gelegte Achse drehbar ist. Beschreibt man mit dem Radius  $CO$  einen Kreis, so kann jeder beliebige Punkt dieses Kreises gewissermaßen zu einem Brennpunkt werden, in dem sich alle, unabhängig von der Lage des Kristalls, von  $O$  ausgehenden Strahlen sammeln. In der Tat, nehmen wir an, der Kristall ergebe in der Lage  $AA$  einen reflektierten Strahl  $CB$ . Bringt man den Kristall in die Lage  $A_1A_1$ , so findet sich ein Strahl  $OP$ , der auch in der Richtung nach dem Punkte  $B$  reflektiert wird. Als Beweis braucht man nur durch die Punkte  $O$ ,  $C$  und  $B$  einen Kreis zu schlagen; dann wird  $P$  zum Schnittpunkt dieses Kreises mit der reflektierenden Seite des Kristalls.

Fig. 35.



II. Methode des Drehkristalls. Bereits Moseley (1913) hatte die Ionisationskammer durch den Film ersetzt. Bei einem Verfahren, als dessen Schema die Fig. 33 dienen kann, müssen wir uns den Film auf der Oberfläche eines Zylinders denken, dessen Querschnitt einen Kreis vom Radius  $CO$  darstellt. Es muß im Auge behalten werden, daß in Fig. 35 der Winkel  $COP$  in Wirklichkeit sehr klein ist, die Abstände  $CO$  und  $CB$  dagegen sehr groß im Vergleich mit den Abmessungen des Kristalls, z. B. mit dem Abstand  $CP$ . Der Methode des Drehkristalls bedienten sich Bragg; in ihrer Anwendung auf die photographische Methode dagegen als erster de Broglie. In Fig. 36 ist die Aufstellung der Apparate bei dieser Methode gezeigt. In  $K$  befindet sich die Kathode, in  $A$  die Antikathode der Röntgenröhre; die Strahlen dringen durch die Spalten  $S_1$  und  $S_2$  eines Bleikastens und fallen auf den Kristall  $Kr$ , der auf einem Tischchen  $T$  steht, welches sich um einen gewissen Winkel abwechselnd nach der einen und der anderen Seite langsam dreht. Die Strahlen finden ihren Brennpunkt (Fig. 35) auf dem Film  $FF$ , oder bei sehr kleinen Drehungswinkeln auf dem flachen Film  $P'P'$ . Im Punkte  $P_1$  sammeln sich alle Strahlen, die durch den

Kristall gegangen sind. Es ist klar, daß man mittels dieser Methode die Photographie eines ganzen Spektrums mit allen seinen Linien gewinnen kann.

III. Die Methode des gebogenen Kristalls stellt eine Abart der vorhergehenden dar; ihrer bedienen sich als erste de Broglie, Lindemann und Rohmann. Sie besteht darin, daß man eine dünne Glimmerplatte zylindrisch biegt. Die schematische Fig. 37 erklärt das Verfahren: *A* ist die Antikathode, *G* die gebogene Glimmerplatte, *P* eine photographische Platte. Auf jeden Punkt der Oberfläche der Platte *G* fallen Strahlen aller Wellenlängen, die von der Antikathode

Fig. 36.

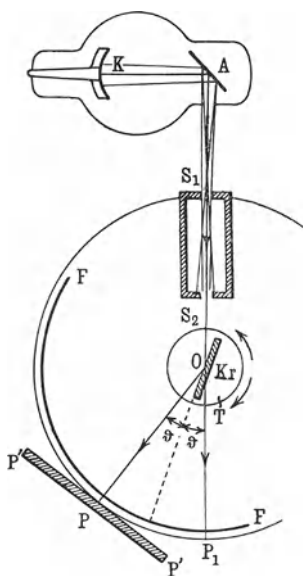


Fig. 37.

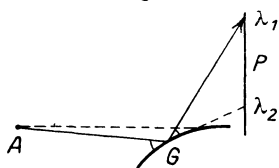
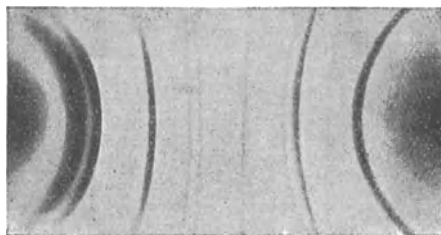


Fig. 38.



ausgehen; doch wird in jedem Punkte nur ein einziger Strahl reflektiert, dessen Wellenlänge der Gleichung (42) genügt;  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  in Fig. 37 sind die Punkte, auf die Strahlen von den Wellenlängen  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  treffen, wobei offenbar  $\lambda_2 > \lambda_1$  ist. Auf diese Art erhält man auf *P* die Abbildung des ganzen Spektrums.

Wir verweilen nicht bei der Methode von H. Seemann (Keilmethode) und bei den Methoden, in welchen den Strahlen nach ihrer Reflexion durch den Kristall ein Spalt in den Weg gebracht wird. Dieser letzteren Methode bedienen sich E. Rutherford und N. Andrade (1914) bei Bestimmung der Wellenlängen der  $\gamma$ -Strahlen (§ 4).

IV. Die Methode von P. Debye und P. Scherrer und von A. W. Hull. Diese wichtige Methode hat gegenwärtig dank ihren vielen Vorzügen

große Verbreitung gefunden; sie hat zu vielen sehr interessanten Resultaten geführt. Sie ist gleichzeitig von P. Debye und P. Scherrer in Deutschland (1916) und von A. W. Hull in Amerika in Vorschlag gebracht worden. Sie besteht darin, daß der zu untersuchende Stoff in Gestalt eines sehr feinen Pulvers verwandt wird, aus dem eine kleine zylindrische Stange gepreßt wird. In dieser liegen die kleinen Kristalle völlig regellos und die durch die Stange dringenden Strahlen werden durch alle Netzebenen, die zufällig unter einem dem betreffenden Strahl entsprechenden Winkel liegen, reflektiert. Der Zylinder ist von einem zylindrisch gebogenen Film umgeben.

In Fig. 38 ist eine Abbildung gezeigt, die man auf dem Film erhielt, als der Zylinder aus einem äußerst feinen Li F-Pulver bestand; als Antikathode diente Kupfer, das hauptsächlich  $\alpha$ - und  $\beta$ -Strahlen (nach der Sommerfeldschen Bezeichnung) der  $K$ -Gruppe aussandte. Die schwarzen Flecke rühren von Strahlen her, die ohne Reflexion, oder nach der Normalen ( $\vartheta = 90^\circ$ ) reflektiert, durch den Zylinder gegangen waren. Alle Strahlen von derselben Wellenlänge werden durch Netzebenen reflektiert, die mit der Richtung der primären Strahlen gleiche Winkel einschließen. Die reflektierten Strahlen gehen kegelförmig auseinander, wodurch man auf der Photographie gebogene Linien erhält. Im mittleren Teil der Figur hat man gerade Linien von Strahlen, die um  $90^\circ$  abgelenkt wurden; für sie wandelt sich der Kegel in eine Ebene. Die dunklen Linien entsprechen dem  $K\alpha$ -Strahl, die schwächeren dem  $K\beta$ -Strahl. Jeder von den zwei Strahlen gibt mehrere Linien, denn die Diffraktionsreflexion kann durch verschiedene Systeme von Netzebenen erfolgen, die sich in den Li F-Kristallen (Würfel-, Oktaeder- und Dodekaederebenen) und dabei in verschiedenen Reflexionsordnungen, von der ersten bis zur vierten befinden.

Diese von H. Bohlin (1920) vervollkommnete Methode eignet sich nicht zur Untersuchung der Röntgenstrahlen, zur Messung ihrer Wellenlängen, und dient ausschließlich zur Erforschung der Struktur der kristallinen Stoffe. Sie hat auch für amorphe Stoffe und sogar für Flüssigkeiten interessante Resultate ergeben. Wir vertiefen uns nicht in weitere Einzelheiten, da sie dem allgemeinen Inhalt dieses Kapitels nicht entsprechen. Dieser Frage ist das Buch von P. P. Ewald (siehe Literatur zu § 1) gewidmet.

Auch übergehen wir die Beschreibung der modernen Apparate, die zur Erforschung der Spektren der Röntgenstrahlen mit Hilfe von Kristallen, oder der inneren Struktur der kristallinen und anderer Stoffe mit Hilfe der Röntgenstrahlen, dienen. Eine solche Beschreibung findet man im Buche von M. Siegbahn, „Spektroskopie der Röntgenstrahlen“, S. 49—75, Berlin 1924. Von besonderer Wichtigkeit sind die Vakuum-Spektrographen, in denen die Strahlen von der Anti-

kathode bis zur photographischen Platte weder durch Glas noch durch irgend ein Gas gehen. Es wird nämlich bereits bei  $\lambda > 1 \text{ \AA}$  die Absorption in Glas sehr fühlbar, bei  $\lambda > 3 \text{ \AA}$  auch die Absorption in Luft. Dabei haben aber die *K*-Strahlen in einem Teil der Elemente, die *L*-Strahlen bei den meisten und die *M*- und *N*-Strahlen bei allen Elementen Wellenlängen, die diese Grenzen überschreiten. Schon Moseley (1913) benutzte einen Vakuum-Spektrographen. Darauf hat besonders Siegbahn eine ganze Reihe von solchen Apparaten konstruiert, aber auch andere Forscher, wie z. B. Karcher, Compton, de Broglie u. a.

Schluß. In diesem Kap. 6 haben wir uns hauptsächlich mit der Darlegung der neuen Errungenschaften in der Lehre von den Röntgenstrahlen begnügt, die mehr oder weniger mit der Frage nach dem Atombau zusammenhängen und die nicht nur eine einfache Entwicklung der schon vor 1914 existierenden Abschnitte dieser Lehre darstellen. Wir haben viele sehr interessante Fragen übergangen, die aber nicht als so völlig neu erscheinen, wie die in diesem Kapitel dargelegten. So haben wir z. B. bis zu einer neuen Auflage des fünften Bandes unseres „Lehrbuches der Physik“ unter anderem folgende Fragen zurückgestellt: die neuen Röntgenröhren, die Absorption und Zerstreung der Röntgenstrahlen, die Brechung und vollkommene innere Reflexion derselben und vor allem die Anwendung der Röntgenstrahlen auf die Erforschung der Struktur des Stoffes. Die äußerst wichtige und ganz neue Frage nach der Gasionisation durch Elektronenstöße und ihr Zusammenhang mit der Frage nach den Röntgenspektren der leichten Elemente soll später betrachtet werden (Kap. 9).

### Literatur.

#### Zu § 1.

- R. Pohl: Die Physik der Röntgenstrahlen. Braunschweig 1912.  
 W. H. Bragg und W. L. Bragg: Die Röntgenstrahlen und die Struktur der Kristalle. Russische Übersetzung von G. W. Wulf, Moskau 1916.  
 M. Siegbahn: Spektroskopie der Röntgenstrahlen. Berlin 1924.  
 R. Ledoux-Lebard u. A. Dauvilliers: La physique des rayons X. Paris 1921.  
 E. Marx: Handb. d. Radiol. 5, 151—688, 1919.  
 W. Duane: Data relating to X-ray spectra. Publ. Nat. Res. Council Nr. 6, 1920.  
 B. Davis und D. L. Webster: Problems of X-ray emission. Publ. Nat. Res. Council Nr. 7, 1920.  
 A. Sommerfeld: Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., S. 218—328, 442—454, 546—551, 570—575. Braunschweig 1924.  
 P. P. Ewald: Kristalle und Röntgenspektren. Berlin 1923.  
 M. de Broglie: Les Rayons X. Paris 1922.  
 G. W. C. Kaye: X-Rays. 4. Aufl. London 1923.  
 Le Roux: C. R. 122, 924, 1896.  
 Sagnac: C. R. 125, 230, 1897.  
 D. L. Webster und H. Clark: Phys. Rev. 9, 571, 1917.

## Zu § 2.

- H. G. J. Moseley: *Phil. Mag.* (6) **26**, 1024, 1913; **27**, 703, 1914.  
 W. H. Bragg und W. L. Bragg: *Proc. Roy. Soc.* **88**, 428, 1913.  
 W. H. Bragg: *Proc. Roy. Soc.* **89**, 246, 1913.  
 H. G. J. Moseley und C. G. Darwin: *Phil. Mag.* (6) **26**, 210, 1913.

## Zu § 3.

- A. Landé: *Zeitschr. f. Phys.* **16**, 392, 1923.

## Zu § 4.

- M. Siegbahn und R. Thoräus: *Arkiv för Mat., Astron. och Fysik* **18**, Nr. 24, 1924.  
 M. Siegbahn (*M*-Strahlen): *Verh. d. D. Phys. Ges.* 1916, S. 278.  
 W. Stenström: *Ann. d. Phys.* (4) **57**, 347, 1918. *Diss. Lund* 1918.  
 E. Hjalmar: *Zeitschr. f. Phys.* **15**, 65, 1923.  
 E. Rutherford und N. da Andrade: *Phil. Mag.* (6) **27**, 854, 1914; **28**, 263, 1914.  
 C. D. Ellis: *Proc. Roy. Soc.* **99**, 261, 1921; **101**, 1, 1922.

## Zu § 7.

- C. D. Ellis: *Proc. Roy. Soc. London* **99**, 261, 1921; **101**, 1, 1922.  
 C. D. Ellis und H. W. B. Skinner: *Proc. Roy. Soc. London*, S. 60, 165, 185, 1924.  
 O. Hahn und L. Meitner: *Zeitschr. f. Phys.* **2**, 260, 1920; **26**, 161, 1924; *Phys. Zeitschr.* 1908, S. 697.  
 Lise Meitner: *Zeitschr. f. Phys.* **9**, 131, 145, 1922; **11**, 35, 1922; **17**, 54, 1923; **19**, 307, 1923; **26**, 169, 1924; *Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften III*, S. 160—181, 1924 (Übersicht).  
 J. Danysz: *C. R.* **153**, 339, 1911.  
 S. Rosseland: *Zeitschr. f. Phys.* **14**, 173, 1923.

## Zu § 8.

- D. Coster: *Naturwissensch.* 1923, S. 567 (Schluß des Artikels).  
 E. Wagner (Übersicht): *Jahrb. d. Radioakt.* **16**, 190—230, 1920.  
 W. Duane und F. L. Hunt: *Phys. Rev.* (2) **6**, 155, 1916.  
 H. Behnken: *Zeitschr. f. Phys.* **3**, 48, 1920.  
 A. Müller: *Arch. sc. phys. et natur.* (5) **1**, 127, 250, 1919; *Phys. Zeitschr.* 1918, S. 489.  
 E. Wagner: *Ann. d. Phys.* **46**, 868, 1915; **49**, 625, 1916; **57**, 401, 1918.  
 D. L. Webster: *Phys. Rev.* (2) **6**, 56, 1915; **7**, 599, 1916; **9**, 220, 571, 1917.  
 A. W. Hull: *Phys. Rev.* (2) **7**, 156, 1916.  
 A. W. Hull und M. Rice: *Journ. Franklin Inst.* **182**, 403, 1916; *Proc. Amer. Nat. Acad.* **2**, 265, 1916.  
 F. Dessauer und E. Back: *Verh. d. D. Phys. Ges.* 1919, S. 168.  
 C. D. Miller: *Phys. Rev.* (2) **8**, 329, 1916.  
 C. T. Ulrey: *Phys. Rev.* (2) **11**, 401 1918.  
 W. Duane und T. Shimizu: *Phys. Rev.* (2) **11**, 488, 1918; **14**, 525, 1919.  
 G. W. C. Kaye: *Proc. Roy. Soc. London* **93**, 427, 1917.  
 E. Wagner und H. Kulenkampff: *Ann. d. Phys.* (4) **68**, 369, 1922.  
 H. Kulenkampff: *Ann. d. Phys.* (4) **69**, 548, 1922.  
 G. Wentzel: *Ann. d. Phys.* (4) **66**, 437, 1921.

## Zu § 9.

- O. W. Richardson und C. B. Bazzoni: *Phil. Mag.* (6) **42**, 1015, 1921.  
 E. H. Kurth: *Phys. Rev.* (2) **18**, 99, 461, 1921.  
 A. L. Hughes: *Phil. Mag.* (6) **43**, 145, 1922; *Trans. Roy. Soc. Canada* (3) **15**,  
 Sect. III, 1—6, 1921; *Phys. Rev.* (2) **19**, 429, 1922.  
 J. Holtmark: *Phys. Zeitschr.* 1922, S. 252; 1923, S. 225.  
 Horton: *Phil. Mag.* (6) **45**, 721, 1923.  
 J. C. McLennan und Miss M. L. Clark: *Proc. Roy. Soc. London* **102**, 389, 1923.  
 O. Stuhlmann jun.: *Science* (N. S.) **56**, 344, 1922.  
 G. K. Rollefson: *Science* (N. S.) **57**, 562, 1923; *Phys. Rev.* (2) **23**, 35, 1924.  
 F. L. Mohler und P. D. Foote: *Phys. Rev.* (2) **18**, 94, 1921; **19**, 434, 1922;  
*Sc. Papers Bur. of Stand.* **17**, 471, 1922; *Journ. opt. Soc. Amer.* **5**, 328, 1921.  
 M. de Broglie: *Journ. de phys.* (6) **2**, 265, 1921.  
 R. Whiddington: *Phil. Mag.* (6) **43**, 1116, 1922.  
 H. Robinson: *Proc. Roy. Soc.* **104**, 455, 1923.  
 P. J. Lukirski: *Phil. Mag.* (6) **47**, 466, 1924; *Zeitschr. f. Phys.* **22**, 351, 1924.  
 M. F. Holweck: *Ann. de phys.* (9) **17**, 5, 1922; *C. R.* **171**, 849, 1920; **172**, 439,  
 1921; **176**, 570, 1923; *Journ. de phys.* (6) **4**, 211, 1923.  
 G. Reboul: *Journ. de phys.* (6) **3**, 20, 341, 1922; *C. R.* **173**, 1162, 1921; **174**,  
 1451, 1922.  
 W. Kossel: *Zeitschr. f. Phys.* **2**, 470, 1920.  
 J. C. McLennan: *British Association, Liverpool* 1923; *Nature* **113**, 217, 1924.

## Zu § 10.

- W. L. Bragg: *Jahrb. d. Radioakt.* **11**, 346, 1914; *Proc. Cambr. Soc.* **27**, 43, 1913;  
*Phil. Mag.* (6) **28**, 355, 1914; **39**, 647; **40**, 169, 1920; *Proc. Roy. Soc.*  
*London* **89**, 277, 468, 1913.  
 W. H. Bragg: *Phil. Trans. London* **215**, 253, 1915; *Phil. Mag.* (6) **27**, 881, 1914;  
**30**, 305, 1915; *Proc. Roy. Soc.* **88**, 277, 428, 1913.  
 W. H. Bragg und W. L. Bragg: *Proc. Roy. Soc. London* **89**, 468, 1913. *Nature*  
**90**, 410, 1912. Die Röntgenstrahlen und die Struktur der Kristalle. Russische  
 Übersetzung von Prof. G. W. Wulf, Moskau 1916.  
 G. W. Wulf: *Phys. Zeitschr.* 1913, S. 217; 1920, S. 718; *Zeitschr. f. Kristallogr.*  
**54**, 59, 1914.  
 G. W. Wulf und N. Usspenski: *Phys. Zeitschr.* 1913, S. 783, 785.  
 W. L. Bragg, James und Bosanquet: *Phil. Mag.* (6) **41**, 309, 1921; **42**, 1,  
 1921; *Zeitschr. f. Phys.* **8**, 27, 1921.  
 E. Wagner: *Ann. d. Phys.* (4) **49**, 625, 1916.  
 C. G. Darwin: *Phil. Mag.* (6) **27**, 318, 1914.  
 W. Stenström: *Exper.-Unters. d. Röntgenspektren*. Diss. Lund 1919.  
 E. Hjalmar: *Zeitschr. f. Phys.* **1**, 439, 1920; **3**, 262, 1920.  
 P. P. Ewald: *Zeitschr. f. Phys.* **2**, 332, 1920; *Phys. Zeitschr.* 1920, S. 617.

## Zu § 11.

- H. Seemann: *Ann. d. Phys.* (4) **42**, 470, 1916; *Phys. Zeitschr.* 1917, S. 242.  
 H. Seemann und W. Friedrich: *Phys. Zeitschr.* 1919, S. 55.  
 P. Debye und P. Scherrer: *Gött. Nachr.* 1916, S. 1, 16; 1917, S. 180; 1918,  
 S. 101; *Phys. Zeitschr.* 1917, S. 473.  
 H. Bohlin: *Ann. d. Phys.* (4) **61**, 421, 1920.

## Siebentes Kapitel.

### Die Bandenspektren.

#### § 1. Die allgemeinen Entstehungsbedingungen der Bandenspektren.

Das 5. und das 6. Kapitel waren fast ausschließlich den Linienspektren gewidmet, und nur in § 5, I des 5. und in § 8, II des 6. Kapitels betrachteten wir die kontinuierlichen Spektren, die unter bestimmten Bedingungen gleichzeitig mit den Linienspektren oder auch für sich allein auftreten. Beide Arten haben bestimmte, in Atomen verlaufende Prozesse zur Quelle. Die Bohrsche Lehre von der Struktur des Atoms hat uns in den Stand gesetzt, den Charakter und die Einzelheiten der Prozesse genau anzugeben, bei denen Strahlen entstehen, die diese oder jene Spektren in den verschiedenen Gebieten der Strahlungsenergie, von den infraroten bis zu den Röntgenstrahlen einschließlich, ergeben. Es hat sich gezeigt, daß alle Strahlen, die wir betrachtet haben, bei einem solchen Übergang des Elektrons von einer seiner möglichen Lagen in eine andere entstehen, bei dem der Energievorrat des Atoms abnimmt. Die verlorene Energie tritt als ein Quantum Strahlungsenergie in Erscheinung. Für die im Atomkern entstehenden  $\gamma$ -Strahlen konnte der Prozeß der Energieabnahme nicht angegeben werden. Für die Absorptionsspektren haben wir einen entgegengesetzten Übergang des Elektrons, bei dem die von außen kommende Strahlungsenergie absorbiert wird und der Energievorrat zunimmt. Im Falle der Röntgenstrahlen befinden sich die Energieniveaus, zwischen denen der Übergang der Elektronen stattfindet, innerhalb der Elektronenschalen, die den Atomkern umgeben; bei Strahlen mit großen Wellenlängen spielen die Rolle dieser Energieniveaus die möglichen Elektronenbahnen, die außerhalb der Peripherie des nicht erregten Atoms liegen.

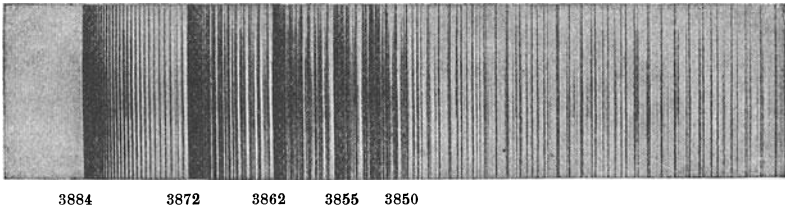
Wir gehen jetzt zu den bereits in Bd. II erwähnten Bandenspektren über. Es sei daran erinnert, daß jede Bande an einem Ende eine scharfe Grenze hat; die Intensität, die an der Grenze am größten ist, nimmt nach dem anderen Ende der Bande allmählich ab. In sehr vielen Fällen beobachtet man Banden nicht in Emissions-, sondern in Absorptionsspektren, bei denen die Bande an der Grenze am dunkelsten ist. Die Struktur der Banden ist in beiden Fällen natürlich die gleiche, und



dasselbe bezieht sich auch auf ihre Entstehungsprozesse, die offenbar in entgegengesetzten Richtungen verlaufen. Ist die Dispersion nicht groß, so erscheinen die Banden als kontinuierlich.

Bei einer genügend starken Dispersion dagegen erweisen sie sich stets als aus einer großen Zahl von einzelnen Linien bestehend. Viele Spektren haben eine Reihe oder, wie wir sie nennen wollen, eine Gruppe von Banden, die offenbar miteinander zusammenhängen. Zuweilen sind mehrere solcher Gruppen vorhanden, die, wie wir sehen werden, gleichfalls gesetzmäßig zusammenhängen und etwas Ganzes von quasi höherer Ordnung bilden; ihre Gesamtheit kann man als ein Bandensystem bezeichnen. In Fig. 39 ist eine der Gruppen der sogenannten Cyanbanden dargestellt, die man im Lichtbogen zwischen Kohle-

Fig. 39.



elektroden beobachtet. Diese Bezeichnung ist veraltet; die wahre Quelle dieser Banden ist noch unsicher. Hier sehen wir eine Gruppe aus fünf Banden; die Wellenlängen ihrer Grenzen sind in Ångström angegeben. Die ganze Gruppe liegt im ultravioletten Teil des Spektrums; die Grenzen liegen nach der Seite der zunehmenden Wellenlängen.

In Bd. II haben wir die von H. Deslandres (1875) gefundenen Gesetzmäßigkeiten angegeben, denen sowohl die Linien einer Bande, als auch die Banden, die eine Serie bilden, unterworfen sind. Obwohl die von Deslandres gegebene Formulierung dieser Gesetzmäßigkeiten später etwas abgeändert wurde, bringen wir sie doch in ihrer ursprünglichen Gestalt. Vor allem fand dieser Forscher, daß die Linien, die den Bestand einer gegebenen Bande bilden, in mehrere Serien zerfallen, die alle an der Grenze der Bande beginnen. Man bezeichnet diese Serien als Zweige. Ferner fand Deslandres folgende Gesetze oder Regeln:

I. In jeder Linienserie einer gegebenen Bande bilden die Differenzen  $\Delta \nu$  zwischen den Schwingungsfrequenzen von benachbarten Linien eine zunehmende arithmetische Reihe, wenn man von der Grenze der Bande ab rechnet. Dieses Gesetz zeigt, daß die  $\nu$  für die Linien einer Serie durch eine Formel von der Gestalt

$$\nu = a + b m^2 \dots \dots \dots (1)$$

dargestellt werden können, wo  $b$  eine Konstante,  $m$  eine Reihe von aufeinander folgenden ganzen Zahlen 1, 2, 3, ..., und  $a$  der Wert für  $\nu$  an der Grenze der Serie bedeuten.

II. Linienserien, die ein und derselben Bande angehören, besitzen gleiche oder fast gleiche Differenzen  $\Delta\nu$  der Schwingungszahlen. Dies besagt, daß für sie die Zahl  $b$  die gleiche oder fast die gleiche ist.

III. Die Grenzen der Banden genügen in jeder Gruppe der Regel I. Dies bedeutet, daß  $\nu$  für die Grenzen durch eine Formel von der Gestalt

$$\nu = c + hp^2 \dots \dots \dots (1a)$$

bestimmt wird, wo  $h$  eine Konstante,  $p = 1, 2, 3, \dots$  ist und  $c$  sich auf die Hauptgrenze der Bandengruppe bezieht. Je weiter man sich von der Hauptgrenze entfernt, desto näher rücken die einzelnen Grenzen zusammen, während in den Linienserien die Abstände zwischen benachbarten Linien größer werden, je mehr man sich von der Grenze der Bande entfernt. Die Größe  $\nu$  in (1a) kann man als identisch mit  $a$  in (1) betrachten; durch Einsetzen erhält man für die Linien einer Bandengruppe

$$\nu = c + bm^2 + hp^2 \dots \dots \dots (1b)$$

Hier ist  $h$  für das ganze System der Banden, d. h. für das ganze Spektrum das gleiche;  $c$  ändert sich von einer Bandengruppe zur anderen. Einem jeden  $c$  und  $p$  kann ein besonderer Wert von  $b$  entsprechen. Scheinbar lassen sich die Hauptgrenzen der aufeinander folgenden Bandengruppen, d. h. die Größen  $c$ , gleichfalls in Gestalt einer gewissen Funktion einer Zahlenreihe  $q = 1, 2, 3, \dots$  zum Ausdruck bringen, so daß man  $c = \varphi(q^2)$  setzen kann. Da  $b$  von  $p$  und  $c$  und  $c$  von  $q$  abhängen, so kann man die Formel des Bandenspektrums endgültig in die Gestalt

$$\nu = f(p^2, q^2) \cdot m^2 + hp^2 + \varphi(q^2) \dots \dots \dots (1c)$$

kleiden, wo  $m, p$  und  $q$  ganze Zahlen sind. Deslandres glaubt, daß  $\varphi(q^2)$  von der Gestalt

$$\varphi(q^2) = -\sqrt{Cq^2 + \alpha} \dots \dots \dots (1d)$$

ist.

Wir haben die von Deslandres gefundenen Resultate wiederholt; aus dem folgenden wird man ersehen, welchen Abänderungen sie im Laufe der Zeit unterworfen wurden. Sie hatten rein empirischen Charakter; es konnte von keiner Theorie der Entstehung von Bandenspektren damals, als die Arbeiten von Deslandres erschienen, die Rede sein. Die moderne Theorie der Bandenspektren, an der viele Forscher gearbeitet haben, ist vor allem mit den Namen N. Bjerrum (1912) und K. Schwarzschild (1916) und später W. Lenz und T. Heurlinger (1920) verknüpft.

Als Grundlage muß folgendes angegeben werden: Bandenspektren entstehen in Molekülen und nicht in Atomen, die Linienspektren liefern. Die Tatsache, daß man es mit Molekülen zu tun hat, bestimmt von vornherein den Charakter der Theorie der Bandenspektren. Erinnern wir uns daran, daß uns die Struktur keines einzigen Moleküls bekannt ist, nicht einmal die des einfachsten, des Wasserstoffmoleküls  $H_2$ . Wie wir sahen, mußte man auf das von Bohr vorgeschlagene Modell dieses Moleküls verzichten. Es ist daher klar, daß in der Theorie der Bandenspektren noch viel mehr Hypothetisches enthalten sein muß, als in der der Linienspektren. Zum Glück besitzen wir eine Leitidee in der Grundhypothese von Bohr, nach der die Strahlungsenergie als Äquivalent für die Energie entsteht, die in der Strahlungsquelle bei einer gewissen Veränderung ihres Zustands verschwindet. Und dennoch bezieht sich die bis jetzt aufgestellte Theorie fast ausschließlich nur auf den einfachsten Fall von zweiatomigen Molekülen. Solche Moleküle können homopolare ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$ ,  $J_2$ ) oder heteropolare ( $HCl$ ,  $HBr$ ,  $CO$ ,  $NO$ ) sein. Werden zweiatomige Moleküle einer Dissoziation, z. B. bei Erhöhung der Temperatur ( $J_2$ ), unterworfen, so verschwindet das Bandenspektrum allmählich, und neben ihm erscheint ein von den Atomen ausgesandtes Linienspektrum.

Die Grundidee der Theorie der Bandenspektren besteht in folgendem. Für ein gegebenes Molekül sind drei Arten von Bewegungen möglich, von denen jede sich quanteln lassen muß. Dies besagt, daß diese Bewegungen nicht eine beliebige aus der kontinuierlichen Reihe von Intensitäten besitzen können, sondern nur ganz bestimmte diskrete Intensitäten, die den Quantenbedingungen genügen. Die drei Bewegungen, die man im Auge behalten muß, außer der Wärmebewegung des ganzen Moleküls, sind folgende:

I. Die Rotation des Moleküls. Diese ist zuerst von N. Bjerrum (1912) untersucht worden. Für den Fall eines zweiatomigen Moleküls fällt die Rotation um die Gerade, die die Kerne der beiden Atome verbindet, fort, denn das Trägheitsmoment des Moleküls, bezogen auf diese Gerade, die wir als Hauptachse des zweiatomigen Moleküls bezeichnen wollen, und folglich auch die Rotationsenergie sind verschwindend klein. Es bleibt übrig die Rotation um zwei zueinander senkrechte Gerade, die senkrecht auf der Hauptachse des Moleküls stehen und durch das Trägheitszentrum der beiden Atome gehen. N. Bjerrum betrachtete die einfache Rotation. K. Schwarzschild (seine Arbeit erschien an seinem Todestage) betrachtet das zweiatomige Molekül als einen symmetrischen Kreisel und das vielatomige als einen asymmetrischen.

Außer der Rotation hat man auch die sie begleitende Präzession zu betrachten. Die Theorie von Schwarzschild ist von W. Lenz und

T. Heurlinger ergänzt worden, indem letztere das Auswahlprinzip einföhrten, das noch nicht bekannt war, als Schwarzschild seine Arbeit verfaßte (1916).

In Bd. III, Kap. 4 „Wärmekapazität“, § 18 haben wir die Rolle kennengelernt, welche die Rotation der Moleküle in der Lehre von der Wärmekapazität der Gase spielt. Es erscheint demnach jene Frage mit der vorliegenden verknüpft. Die theoretischen Arbeiten, die sich auf diese beiden Fragen beziehen, greifen zum Teil ineinander. Wir erblicken hier ein interessantes Beispiel für die tiefen Zusammenhänge zwischen ganz verschiedenen Gruppen von Erscheinungen, die immer mehr und mehr von der modernen Physik aufgedeckt werden. Es könnte scheinen, daß zwischen der Wärmekapazität der Gase und den Bandenspektren, die bei Emission oder Absorption der Strahlungsenergie entstehen, gar kein Zusammenhang existieren könnte. Jedoch besteht ein solcher, und zwar ist es die Rolle, welche die gequantelte Rotationsbewegung der Moleküle in den beiden Arten der Erscheinungen spielt.

II. Die Vibration der Atome, aus denen das Molekül besteht. Im Falle des zweiatomigen Gases erfolgt die Vibration in Richtung der Hauptachse des Moleküls. Hier hat man Fälle zu unterscheiden, wo die Amplituden klein sind und die Vibrationen als harmonische betrachtet werden können, und wo die Amplituden nicht klein und die Vibrationen nicht harmonisch sind. Die vibrierende Bewegung müßte Quantenbedingungen genügen, die ihrerseits von der zur gegebenen Zeit vorhandenen Rotationsbewegung abhängen. Verschiedenen Vibrationen, die den Quantenbedingungen genügen, entsprechen verschiedene Energien des Moleküls.

III. Die Bewegung der Elektronen, die sich außerhalb der Atomkerne befinden. Über die Verteilung der Elektronenbahnen in den Molekülen (sogar in  $H_2$ !) und um so mehr über die möglichen Bewegungen der Elektronen ist uns nichts bekannt. Doch sind wir überzeugt, daß auch diese Bewegungen bestimmten Quantenbedingungen genügen müssen, denen eine Reihe von möglichen Bewegungen, d. h. Bahnen und Geschwindigkeiten der Elektronen, entspricht. Diese möglichen Bewegungen hängen wahrscheinlich von der zurzeit vorhandenen Rotation und Vibration ab. Die Energie des Moleküls ändert sich, wenn die Elektronen von einer der möglichen Bewegungen zu einer anderen übergehen.

Die ganze Energie  $J$  des Moleküls, die sich bei Änderung der betrachteten drei Bewegungen gleichfalls ändert, besteht aus drei Teilen

$$J = J_r + J_v + J_e \dots \dots \dots (2)$$

Hier ist  $J_r$  die Rotationsenergie,  $J_v$  die Energie der Vibrationsbewegung und  $J_e$  eine von der Lage der Bahnen und von den Geschwindig-

keiten der Elektronen abhängende Energie. Ändert sich  $J$  um die Größe  $\Delta J$ , so wird ein Quantum Strahlungsenergie ausgesandt, deren Frequenz  $\nu$  nach Bohr durch die Formel

$$\nu = \frac{\Delta J}{h} \dots \dots \dots (2a)$$

bestimmt wird, wo  $h$  die Plancksche Konstante ist. Die Größe  $\Delta J$  besteht aus drei Teilen, siehe (2), und dementsprechend können wir auch  $\nu$  in drei Teile zerlegen:

$$\nu = \frac{\Delta J_r}{h} + \frac{\Delta J_v}{h} + \frac{\Delta J_e}{h} = \nu_r + \nu_v + \nu_e \dots \dots (2b)$$

Sind

$$\Delta J_v = 0 \quad \text{und} \quad \Delta J_e = 0,$$

d. h.

$$\nu_v = 0 \quad \text{und} \quad \nu_e = 0 \dots \dots \dots (2c)$$

so daß nur die Größen  $\Delta J_r$  übrigbleiben, die den Quantenbedingungen genügen, so erhält man das sogenannte Rotationsspektrum. Ist dagegen nur  $\Delta J_e = 0$ , d. h.

$$\nu_e = 0 \dots \dots \dots (2d)$$

und folglich

$$\nu = \frac{\Delta J_r}{h} + \frac{\Delta J_v}{h} = \nu_r + \nu_v \dots \dots \dots (2e)$$

so entsteht ein Rotations-Vibrationsspektrum (abgekürzt werden wir Rot.-Vibr. schreiben). Wie wir sehen werden, ist  $\nu_v$  eine relativ kleine und  $\nu_r$  eine noch kleinere Größe. Daher liegen die Rotationsspektren in dem weit entfernten infraroten Teil (von der Größenordnung  $\lambda = 100 \mu$ ), und die Rot.-Vibr.-Spektren im nahen infraroten Teil (von der Größenordnung  $\lambda = 10 \mu$ ). Das Vorhandensein der Größen  $\Delta J_e$  und  $\nu_e$  verschiebt das Spektrum in den sichtbaren Teil.

Bezüglich der Größen  $J_e$ ,  $\Delta J_e$  und  $\nu_e$  gibt es keinerlei Theorie, was auch nach unseren Darlegungen zu verstehen ist. Wir nehmen einfach an, daß diese Größen existieren und daß die Differenzen  $\Delta J_e$  keine willkürlichen Werte haben können, sondern nur solche, die bestimmten Quantenbedingungen genügen, d. h., daß sie eine Reihe von diskreten Größen bilden.

Wir sprachen bis jetzt nur von zweiatomigen Molekülen. Ist die Anzahl der Atome größer als zwei, beträgt sie z. B. drei, so bleiben unsere allgemeinen Überlegungen und alle Formeln von (2) bis (2e) in Kraft. Man sieht jedoch leicht, daß eine tiefer gehende theoretische Untersuchung bedeutend komplizierter sein muß, als es beim zweiatomigen Molekül der Fall war. Betrachten wir zuerst die Rotationsbewegung, die im Falle der zwei Atome nur um Achsen erfolgen konnte, auf die

bezogen das Trägheitsmoment den gleichen Wert hat, so daß nur eine Rotationsart vorhanden ist. Für drei Atome, die nicht auf einer geraden Linie liegen, sowie für vielatomige Moleküle haben wir drei Hauptrotationsachsen und drei verschiedene Werte des Trägheitsmoments. Die Vibrationsbewegungen müssen offenbar gleichfalls bedeutend verwickelter sein in einem drei- oder vielatomigen Molekül als in einem zweiatomigen. Wie wir sehen werden, besitzen wir nur für das  $H_2O$ -Molekül des Wasserdampfes eine mehr oder weniger durchgearbeitete Theorie.

**§ 2. Die Theorie der Bandenspektren.** Wir wenden uns von neuem zu dem zweiatomigen Molekül, das homopolar ( $H_2, O_2, \dots$ ) oder heteropolar ( $NCl, CO, \dots$ ) sein kann. Vom Standpunkt der klassischen Elektrodynamik betrachtet, muß zwischen diesen beiden Fällen ein gewaltiger Unterschied vorhanden sein, denn in homopolaren zweiatomigen Gasen befinden sich beide Atome in neutralem Zustand, in den heteropolaren dagegen sind die Atome ungleichnamig geladen.

Betrachten wir die Rotationsbewegung des Moleküls, die zuerst von Bjerrum gequantelt wurde. Wir wollen zunächst nicht die von Bjerrum angewandte Methode darlegen. Es möge  $\omega$  die Winkelgeschwindigkeit der Rotation bedeuten; in diesem Falle wird die Energie  $J_r$  der Rotationsbewegung durch die Formel (Bd. I)

$$J_r = \frac{1}{2} K \omega^2 \dots \dots \dots (3)$$

ausgedrückt, wo  $K$  das auf die Rotationsachse bezogene Trägheitsmoment des Moleküls bedeutet. Es seien  $A$  und  $B$  (Fig. 40) zwei Atome,  $m_1$  und  $m_2$  ihre Massen,  $r$  ihr Abstand voneinander,  $C$  ihr Schwerpunkt, durch den die Rotationsachse  $PQ$  hindurchgeht;  $AC = a$ ,  $CB = b$ . Dann ist

$$a = \frac{r m_2}{m_1 + m_2}, \quad b = \frac{r m_1}{m_1 + m_2}, \quad a + b = r.$$

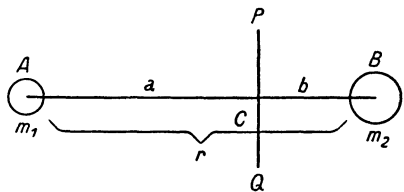
Ferner ist

$$K = m_1 a^2 + m_2 b^2.$$

Setzen wir hier  $a$  und  $b$  ein, so erhalten wir als Trägheitsmoment des zweiatomigen Moleküls

$$K = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2 \dots \dots \dots (3a)$$

Fig. 40.



Für ein homopolares Molekül, wo  $m_1 = m_2 = m$  ist, hat man offenbar

$$K = \frac{1}{2} m r^2 = 2 m \left(\frac{r}{2}\right)^2 \dots \dots \dots (3b)$$

Es sei bemerkt, daß die Größe  $K$  in CGS-Einheiten von der Größenordnung  $10^{-39}$  ist. Das Moment  $Q$  des Bewegungsquantums eines rotierenden Körpers ist

$$Q = K \omega \dots \dots \dots (4)$$

In der Tat, es möge  $m$  die Masse eines der Teilchen sein, in die wir uns den Körper zerlegt denken,  $\rho$  sein Abstand von der Rotationsachse und  $v$  seine lineare Geschwindigkeit. Sein Moment der Bewegungsgröße ist  $m v \rho = m \rho^2 \omega$ , denn es ist  $v = \rho \omega$ . Daraus finden wir

$$Q = \Sigma m \rho^2 \omega = \omega \Sigma m \rho^2 = K \omega.$$

Indem wir die Grundlagen der Bohrschen Theorie anwenden, nehmen wir an, daß nur solche Rotationen möglich sind, deren Winkelgeschwindigkeiten den Quantenbedingungen genügen. Für die Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  kann man auch die Frequenz  $N$ , d. h. die Anzahl der Rotationen pro Zeiteinheit, einführen

$$N = \frac{\omega}{2\pi} \dots \dots \dots (4a)$$

Nach der Bohrschen Theorie muß das Moment der Bewegungsgröße eines rotierenden Moleküls einem ganzen Vielfachen von  $h:2\pi$  gleich sein, wo  $h$  die Plancksche Konstante ist. (4) ergibt (wenn  $m$  eine ganze positive Zahl ist)

$$K \omega = \frac{m h}{2\pi} \dots \dots \dots (4b)$$

woraus wir finden

$$\omega = \frac{m h}{2\pi K}, \quad N = \frac{m h}{4\pi^2 K} \dots \dots \dots (4c)$$

Setzen wir dies  $\omega$  in die Formel (3) ein, so finden wir einen Ausdruck für die möglichen, d. h. gequantelten Energiewerte der Rotationsbewegung eines Moleküls

$$J_r = \frac{h^2}{8\pi^2 K} m^2 \dots \dots \dots (5)$$

wo  $m = 1, 2, 3, 4, \dots$  ist. Angenommen, wir hätten zuerst  $m = m_1$  und darauf  $m = m_2$ , wo  $m_2 < m_1$  ist. In diesem Falle beträgt die verlorene Energie

$$\Delta J_r = \frac{h^2}{8\pi^2 K^2} (m_1^2 - m_2^2) \dots \dots \dots (5a)$$

oder genauer

$$\Delta J_r = \frac{h^2}{8\pi^2} \left( \frac{m_1^2}{K_1} - \frac{m_2^2}{K_2} \right) \dots \dots \dots (5b)$$

wenn man in Betracht zieht, daß die Änderung der Winkelgeschwindigkeit der Rotation infolge der Veränderung in der Konfiguration des Moleküls eine Änderung des Trägheitsmoments  $K$  im Gefolge haben kann. Auf Grund der Formel (2b) erhalten wir als Frequenz  $\nu_r$  des ausgesandten Strahles

$$\nu_r = \frac{h}{8\pi^2} \left( \frac{m_1^2}{K_1} - \frac{m_2^2}{K_2} \right) \dots \dots \dots (6)$$

Wie wir sehen, kommt auch hier, wie bei der Strahlung des Atoms, die Frequenz als eine Differenz zweier Größen zum Ausdruck, die wir auch hier als Terme bezeichnen wollen. Nennen wir den Term  $B$ , so haben wir

$$\nu_r = B_1 - B_2 \dots \dots \dots (6a)$$

Die allgemeine Gestalt des Terms ist

$$B = \frac{h}{8\pi^2 K} m^2 \dots \dots \dots (6b)$$

Sie ist  $m^2$  proportional; führt man die Bezeichnung

$$b = \frac{h}{8\pi^2 K} \dots \dots \dots (6c)$$

ein, so erhält man für den Term

$$B = b m^2 \dots \dots \dots (6d)$$

Nehmen wir vorläufig an (wir werden sehen, daß es nicht zutrifft), es gäbe alle möglichen Übergänge von verschiedenen Anfangsgeschwindigkeiten ( $m_1$ ) zu einer und derselben Geschwindigkeit ( $m_2$ ) und schreiben wir  $m$  statt  $m_1$ , dann liefert (6) den Ausdruck

$$\nu_r = -g + b m^2 \dots \dots \dots (7)$$

der der Formel (1), die von Deslandres empirisch gefunden wurde, außerordentlich gleicht. Jedoch können wir noch weiter gehen; nehmen wir an, die Elektronenenergie  $J_e$  ändere sich auch und gehe von  $J'_e$  zu  $J''_e$  über. Dann ergibt (2b)

$$\nu_e = \frac{J'_e - J''_e}{h} \dots \dots \dots (7a)$$

und wir erhalten für die Frequenz  $\nu$  des ausgesandten Strahles, siehe (6),

$$\nu = \nu_e + \nu_r = \frac{J'_e - J''_e}{h} + \frac{h}{8\pi^2} \left( \frac{m_1^2}{K_1} - \frac{m_2^2}{K_2} \right) \dots \dots (8)$$

Angenommen, alle Übergänge von verschiedenen  $m_1 = m$  zu einem und demselben  $m_2$  hätten stets die gleiche Änderung  $J'_e - J''_e$  der Elektronenenergie im Gefolge; dann nimmt (8) die Gestalt

$$\nu = a + b m^2 \dots \dots \dots (8a)$$



an, was mit der Formel von Deslandres bereits völlig übereinstimmt. Es ist von Interesse, die hier gefundenen Formeln, die sich auf die Strahlung des Moleküls beziehen, mit denen von Bohr für das Atom gefundenen zu vergleichen. Wie wir sahen (Kap. 5), wird in der Bohrschen Theorie die Größe  $\nu$  gleichfalls in Gestalt einer Differenz von zwei Termen ausgedrückt, doch haben wir hier statt (6d) für den Term einen Ausdruck

$$B = \frac{b}{m^2} \dots \dots \dots (8b)$$

d. h. es ist der Term umgekehrt proportional  $m^2$ ; statt (8a) hatten wir einen Ausdruck

$$\nu = a + \frac{b}{m^2} \dots \dots \dots (8c)$$

Zu Anfang dieses Paragraphen war gesagt, daß Bjerrum als erster die Rotationsbewegung des Moleküls einer Quantelung unterworfen hat, daß wir aber den von diesem Forscher gewählten Weg zuerst nicht beschreiten wollen. Es mögen  $\omega$ ,  $K$  und  $N$  (4a) ihre früheren Bedeutungen haben. Bjerrum geht von der Idee aus, daß die Energie  $J_r$  der Rotationsbewegung des Moleküls eine ganze Zahl  $m$  von Energiequanten  $\varepsilon$  besitzen muß, d. h. er nimmt an, es sei

$$J_r = \frac{1}{2} K \omega^2 = \frac{K}{2} (2\pi N)^2 = m \varepsilon \dots \dots \dots (9)$$

Ferner nimmt er an, daß

$$\varepsilon = h N \dots \dots \dots (9a)$$

ist.

Setzen wir dies in (9) ein, so erhalten wir, wenn  $m$  eine ganze positive Zahl ist,

$$N = \frac{h}{2\pi^2 K} m \dots \dots \dots (9b)$$

Ausgehend von dem Standpunkt der klassischen Elektrodynamik, nimmt Bjerrum an, das rotierende Molekül müsse einen Strahl aussenden, dessen Frequenz  $\nu_r$  gleich  $N$  ist, so daß

$$\nu_r = \frac{h}{2\pi^2 K} m \dots \dots \dots (10)$$

wird.

Diese Formel weicht wesentlich von (7) ab; der Hauptunterschied liegt darin, daß hier  $m$  statt  $m^2$  steht. Es sei bemerkt, daß die  $m^2$  enthaltende Formel von Deslandres mit den neuen, genauen Messungen nicht übereinstimmt. Für einige Banden werden die Schwingungszahlen durch eine Formel von der Gestalt

$$\nu_r = a + b m \dots \dots \dots (10a)$$

statt durch (8a), ausgedrückt. Es erweist sich jedoch, daß auch die Formel (6) zu einem Ausdruck von der Form (10a) führt. Wir nahmen an, daß in (6) die Zahlen  $m_1$  und  $m_2$  unter der Bedingung, daß  $m_1 > m_2$  ist, willkürliche Werte haben können. Es gibt nämlich das Korrespondenzprinzip (Kap. 5, § 7 und 8) die Möglichkeit, für den betrachteten Fall der Rotation eines Moleküls eine Auswahlregel abzuleiten. Diese Ableitung findet man im Buche von A. Sommerfeld, „Atombau und Spektrallinien“, 4. Aufl., S. 816, 1924, Nachtrag 9, g. Sie führt zu dem Ergebnis, daß die Differenz  $m_2 - m_1$  nur die Werte

$$m_2 - m_1 = \pm 1 \dots \dots \dots (10b)$$

haben kann, wo + 1 sich auf den Fall der Emission und - 1 auf den Fall der Absorption der Strahlen bezieht. Den Fall  $m_2 - m_1 = 0$  werden wir später kennenlernen. Die Bedingung (10b) zeigt, daß jede mögliche (gequantelte) Rotation des Moleküls nur in die benachbarte übergehen kann und daß daher die nach den Formeln (6d) und (8) gebrachten Darlegungen nicht als zutreffend betrachtet werden können, was wir auch vorausgeschickt haben. Nimmt man jetzt in (6)

$$m_2 = m, \quad m_1 = m + 1 \dots \dots \dots (10c)$$

so erhält man für  $\nu_r$  einen Ausdruck von der Gestalt (wir setzen  $K_1 = K_2 = K$ )

$$\left. \begin{aligned} \nu_r &= A(2m + 1) \\ A &= \frac{h}{8\pi^2 K} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (11)$$

Auf diese Weise haben wir tatsächlich einen Ausdruck von der Form (10a) gewonnen, der bereits von der Bjerrumschen Formel (10) nur wenig abweicht. Die Formel (11) zeigt, daß man eine Reihe von Spektrallinien nicht bei einem Übergang von einem Zustand des Moleküls zu einer ganzen Reihe von anderen, oder umgekehrt, erhält, sondern von einer Reihe von verschiedenen Übergängen zwischen seinen benachbarten Zuständen, d. h. z. B. vom zweiten zum ersten ( $m = 1$ ), vom dritten zum zweiten ( $m = 2$ ), vom vierten zum dritten ( $m = 3$ ) usw. Für die Differenz  $\Delta \nu_r$  zwischen den Frequenzen von benachbarten Linien gewinnen wir aus (11)

$$\Delta \nu_r = 2A = \frac{h}{4\pi^2 K} \dots \dots \dots (11a)$$

während uns die Bjerrumsche Formel (9b)

$$\Delta \nu_r = \frac{h}{2\pi^2 K} \dots \dots \dots (11b)$$

ergibt.

P. Ehrenfest (1913) und A. Eucken (1913) nehmen statt (9a) die Formel

$$\varepsilon = \frac{hN}{2} \dots \dots \dots (11c)$$

d. h. sie nehmen an, daß die Energie  $J_r$  eine ganze Zahl von Hälften der Größen  $hN$  ist, und erhalten somit statt (11b) die Formel (11a). Jedoch findet Bjerrum (1913) den Grund eines solchen Vorgehens nicht überzeugend. Übrigens unterscheiden sich die zwei Ausdrücke (11a) und (11b) praktisch voneinander nur dadurch, daß sie für das Trägheitsmoment  $K$  des Moleküls verschiedene Werte ergeben, wenn die Differenz  $\Delta \nu_r$  der Schwingungszahlen von zwei benachbarten Linien der gleichen Serie experimentell ermittelt ist. Es sei bemerkt, daß man beide Formeln (11a) und (11b) nur unter der Annahme erhielt, daß das Trägheitsmoment  $K$  des Moleküls sich beim Übergang von einer Winkelgeschwindigkeit zu einer anderen nicht ändert. Geht man von Formel (6) aus und setzt in ihr  $m_2 = m$ ,  $m_1 = m + 1$ ,  $K_2 = K$  und  $K_1 = K + \Delta K$ , so erhält man statt (11)

$$\nu_r = \frac{h}{8\pi^2 K} \left\{ 2m + 1 - (m + 1)^2 \frac{\Delta K}{K} \right\} \dots \dots \dots (12)$$

Daraus findet man

$$\Delta \nu_r = \frac{h}{4\pi^2 K} \left\{ 1 - (2m + 3) \frac{\Delta K}{2K} \right\} \dots \dots \dots (12a)$$

Ändert sich nur die Rotation des Moleküls und bleiben die intramolekulare Bewegung und die Elektronenenergie, siehe (2c), unverändert, so nannten wir das dabei entstehende Spektrum Rotationsspektrum.

Gehen wir jetzt zu den intramolekularen Vibrationen über, und betrachten wir zunächst ein zweiatomiges Molekül. Wir nehmen zuerst an, die Vibrationen seien harmonisch, d. h. haben keine „Overtöne“. In Kap. 2, § 3 haben wir die Quantelung des Vibrators (Oszillators) kennengelernt und sahen, daß die Energie  $J_v$  aus einer ganzen Zahl  $n$  von Energiequanten  $\varepsilon$  bestehen muß. Es sei

$$\varepsilon = h\nu_0 \dots \dots \dots (13)$$

wo  $\nu_0$  eine uns unbekannte, für das gegebene Molekül charakteristische Zahl ist. Daraus wird

$$J_v = nh\nu_0 \dots \dots \dots (13a)$$

Wenn, bei Veränderung der Amplitude, die Vibrationen aus einem möglichen Zustand ( $n = n_1$ ) in einen anderen ( $n = n_2$ ), wo im Falle der Strahlung  $n_1 > n_2$  ist, übergehen, so ändert sich die Energie  $J_v$  um die Größe

$$\Delta J_v = (n_1 - n_2) h\nu_0 \dots \dots \dots (13b)$$

Dies ergibt für die Frequenz  $\nu_v$ , siehe (2b),

$$\nu_v = (n_1 - n_2) \nu_0 \dots \dots \dots (13c)$$

Ändern sich gleichzeitig  $J_r$  und  $J_v$ , so wird ein Strahl ausgesandt, dessen Schwingungsfrequenz  $\nu$  wir durch Addition von (6) und (13c) finden. Setzen wir  $K_1 = K_2 = K$  und führen die Größe  $A$ , siehe (11), ein, so erhalten wir

$$\nu = \nu_v + \nu_r = (n_1 - n_2) \nu_0 + A(m_1^2 - m_2^2) \dots \dots (13d)$$

Wir wenden uns zu dem Auswahlprinzip, das uns die Formel (10b) gegeben hat. Bezüglich der Vibrationsbewegungen führt es zu einer analogen Beschränkung (bei Sommerfeld an der erwähnten Stelle):

$$n_1 - n_2 = \pm 1 \dots \dots \dots (13e)$$

Es zeigt sich, daß  $\nu_0$  bedeutend größer ist als  $A$ , und es würde daher die Annahme  $n_1 - n_2 = -1$  bei kleinen  $m$  zu negativen Werten der Zahl  $\nu$  führen. Daher müssen wir

$$n_1 - n_2 = +1 \dots \dots \dots (13f)$$

setzen.

Bei Betrachtung der Rotationsbewegung allein mußten wir  $m_1 - m_2 = \pm 1$ , siehe (10c), setzen, was uns zu der Formel (11) geführt hat. Sind aber Vibrationen vorhanden, d. h. das erste Glied in (13d), so müssen wir auch den Fall berücksichtigen, wo  $m_1 - m_2 = -1$  ist. Setzt man in (13d)  $m_2 = m$  und  $m_1 = m_2 \pm 1$  und führt (13f) ein, so erhält man

$$\left. \begin{aligned} \nu &= \nu_0 + A(\pm 2m + 1) \\ A &= \frac{h}{8\pi^2 K} \\ m &= 0, 1, 2, 3, \dots \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (14)$$

Man könnte

$$\nu = \nu_0 + A(2m + 1) \dots \dots \dots (14a)$$

schreiben, wenn man für  $m$  eine kontinuierliche Reihe von ganzen, sowohl positiven als auch negativen Zahlen nimmt. Es sei noch folgendes bemerkt. Die Zahl  $m$  in (14a) weist auf die Rotationsbewegung hin, zu der das Molekül von einer anderen, durch die Zahl  $m + 1$  oder  $m - 1$  bestimmten übergeht. So bedeutet  $m = 4$  einen Übergang  $5 \rightarrow 4$ ,  $m = -4$  einen Übergang  $3 \rightarrow 4$ ;  $m = 1$  einen solchen  $2 \rightarrow 1$ ,  $m = -1$   $0 \rightarrow 1$ .  $m = 0$  bedeutet nur einen Übergang  $1 \rightarrow 0$ . Die Formeln (14) und (14a) zeigen, daß es für  $\nu$  zwei Reihen von Werten gibt und folglich auch zwei Reihen Spektrallinien, die bei  $m = 0$ , d. h. bei einem gewissen Wert von  $\nu$  sich begegnen, der gleich ist

$$\nu = \nu_0 + A = \nu_0 + \frac{h}{8\pi^2 K} \dots \dots \dots (14b)$$

Diese Reihen kann man symbolisch darstellen in der Gestalt

$$\nu = \nu_0 + A(2m + 1); \quad A = \frac{h}{4\pi^2 K}.$$

$$\left. \begin{array}{l} 1 \rightarrow 0 \\ m = 0 \\ \nu = \nu_0 + A \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} 2 \rightarrow 1 \quad 3 \rightarrow 2 \quad 4 \rightarrow 3 \quad \dots \quad (m+1) \rightarrow m \dots \\ m = 1 \quad 2 \quad 3 \quad \dots \quad m \dots \\ \nu = \nu_0 + 3A \quad \nu_0 + 5A \quad \nu_0 + 7A \quad \dots \quad \nu_0 + (2m+1)A \dots \\ 0 \rightarrow 1 \quad 1 \rightarrow 2 \quad 2 \rightarrow 3 \quad \dots \quad (m-1) \rightarrow m \dots \\ m = -1 \quad -2 \quad -3 \quad \dots \quad -m \dots \\ \nu = \nu_0 - A \quad \nu_0 - 3A \quad \nu_0 - 5A \quad \dots \quad \nu_0 - (2m-1)A \dots \end{array} \right\} \quad (15)$$

Die einem solchen Schema entsprechenden Spektren haben wir, siehe nach (2e), als Rotations-Vibrationsspektren (Rot.-Vibr.) bezeichnet.

Gemäß Formel (10b) ließen wir nur zwei Werte  $m_2 - m_1 = +1$  und  $-1$  gelten, schickten aber gleich voraus, daß auch der Fall  $m_2 - m_1 = 0$  möglich sei. In der Tat zeigt (13d), daß bei  $m_1 = m_2$  die Frequenz durchaus nicht negativ wird. Somit müssen wir beim Entstehen von Rot.-Vibr.-Spektren die Möglichkeit von drei Übergängen

$$(m + 1) \rightarrow m \quad m \rightarrow (m + 1) \quad m \rightarrow m \dots \dots \dots (15a)$$

annehmen.

Der dritte Fall bedeutet, daß die Energie der Rotationsbewegung sich gar nicht geändert hat. In diesem Falle erhält man eine Schwingung oder eine Spektrallinie

$$\nu = \nu_0 \dots \dots \dots (15b)$$

Jetzt können wir ein Schema für den mittleren Teil des Rot.-Vibr.-Spektrums bringen

$$\left. \begin{array}{ccccccc} | & | & | & | & | & | & | \\ \nu_0 - 5A & \nu_0 - 3A & \nu_0 - A & \nu_0 & \nu_0 + A & \nu_0 + 3A & \nu_0 + 5A \\ 3 \rightarrow 2 & 1 \rightarrow 2 & 0 \rightarrow 1 & - & 1 \rightarrow 0 & 2 \rightarrow 1 & 3 \rightarrow 2 \end{array} \right\} \quad (15c)$$

Alles, was hier gesagt wurde, bezog sich auf den Fall der Strahlung; im Falle der Absorption hat man alle Pfeile umzukehren. Die Größe  $\nu_0$  ist von der Größenordnung

$$\left. \begin{array}{l} \nu_0 = 10^{13} \\ \text{und hieraus die Wellenlänge} \\ \lambda = 3\mu \end{array} \right\} \dots \dots \dots (15d)$$

Dies zeigt, daß das Rot.-Vibr.-Spektrum im nahen infraroten Teil liegen muß, während das Rotationsspektrum ( $\nu_0 = 0$ ), wie gesagt, dem fernen infraroten Teil angehört, wo  $\lambda$  von der Größenordnung 100  $\mu$  ist.

Die Formeln (11) oder (11a) und (14a) zeigen, daß  $\mathcal{A} \nu$  (Rot.-Vibr.-Spektrum) und  $\mathcal{A} \nu_r$  (Rot.-Spektrum) einander gleich sind. Dies besagt, daß für ein gegebenes Molekül im Rotations- und im Rot.-Vibr.-Spektrum die Differenz zwischen den Schwingungszahlen der benachbarten Linien die gleiche ist.

Wir hatten angenommen, die intramolekularen Vibrationen wären streng harmonisch von einer Frequenz  $\nu_0$ , was nur bei ganz kleinen Amplituden zutreffen kann. Für den Fall von nicht harmonischen Schwingungen, haben wir außer der Grundschwingung von der Frequenz  $\nu_0$  noch eine Reihe von anderen (Obertöne) mit den Frequenzen  $2 \nu_0, 3 \nu_0$  usw. An Stelle von (14a) erhalten wir

$$\left. \begin{array}{l} \nu = p \nu_0 + A(2m + 1), \\ \text{wo} \\ p = 1, 2, 3, \dots; m = \dots - 3, -2, -1, 0, 1, 2, 3, \dots \end{array} \right\} \dots \quad (16)$$

Dieses zeigt, daß wir eine Gruppe von Banden vor uns haben müssen, von denen die erste ( $p = 1$ ) im nahen infraroten Teil liegen muß, und die übrigen bei kleineren Wellenlängen, z. B. im sichtbaren Teil des Spektrums. Berücksichtigt man noch das Glied  $\nu_e$  in (2b), das von der Zustandsänderung des Elektronensystems abhängt, so erhalten wir die Formel

$$\nu = \nu_e + p \nu_0 + A(2m + 1) \dots \dots \dots (16a)$$

wo  $\nu_e$  gleichfalls eine Reihe von verschiedenen Werten annehmen kann. Das Glied  $A(2m + 1)$  ergibt eine Serie von Linien einer Bande (genauerer siehe am Schluß dieses § 2); das Glied  $p \nu_0$  bewirkt eine Gruppe von Banden; endlich gibt das erste Glied eine, wenn auch verzerrte Wiederholung dieser Gruppe, d. h. das Bandensystem (§ 1) für das ganze Spektrum des betreffenden Moleküls.

Alle diese Darlegungen stellen lediglich die Grundlagen der modernen Lehre von den Bandenspektren dar und können bloß in erster Annäherung der Wirklichkeit entsprechen, denn wir haben bis jetzt einen Umstand außer acht gelassen, der die ganze Frage ungemein verwickelt. Es beeinflusst nämlich die Änderung einer jeden der drei Bewegungen die beiden anderen. In (2b) und (16a) haben wir die Resultate von drei verschiedenen möglichen Sprüngen, die eine Zustandsänderung des Moleküls bewirken, einfach summiert; in Wirklichkeit üben diese drei Sprünge jedoch gewissermaßen eine Wechselwirkung aus und jeder von ihnen hängt noch von den beiden anderen ab. So muß z. B. eine Änderung der Winkelgeschwindigkeit der Rotation den Abstand zwischen den Kernen der beiden Atome und folglich auch die Kraft ihrer Wechselwirkung ändern; damit muß sich auch die Schwingungsfrequenz dieser Kerne ändern, wenn die Schwingungen anharmonische sind. Andererseits bleibt das Trägheitsmoment nicht konstant, wenn die Kerne

schwingen, und sein Mittelwert ist ein anderer als beim Fehlen der Schwingungen. Letzteres bezieht sich auch auf den Fall der harmonischen Schwingungen. Es ist leicht zu verstehen, daß die Änderungen in den rotierenden und schwingenden Bewegungen den Zustand der Elektronengruppe beeinflussen müssen und umgekehrt, denn es ändern sich die intramolekularen Gleichgewichtsbedingungen. Die hier entstehenden verschiedenartigen komplizierten Fragen wurden theoretisch von A. Kratzer, H. A. Kramers und W. Pauli, H. Sponer u. a. behandelt. Auf Einzelheiten können wir nicht eingehen und begnügen uns mit der Angabe einiger Resultate.

Wie wir sahen, müssen sowohl das Rotations- als auch das Rot.-Vibr.-Spektrum in erster Annäherung aus einer Reihe von „äquidistanten“ Linien bestehen, für die die Differenz  $\Delta\nu$  zwischen den Frequenzen benachbarter Linien überall die gleiche ist, nämlich  $\Delta\nu = 2A$ , wo  $A$  in (14) gegeben ist. Die erwähnte Theorie zeigt nun, daß in (16) das erste Glied rechts durch einen Ausdruck von der Form  $p\nu_0(1 - px)$  ersetzt werden muß, wo  $x$  eine kleine Größe ist, die vom Kraftgesetz abhängt, welches die Nicht-Harmonie der Schwingungen bewirkt. Außerdem erscheint ein Zusatzglied  $-(m+1)^2 p\alpha$ , wo  $\alpha$  eine kleine Größe ist, die vom Trägheitsmoment  $K$  und vom Gesetz der Wechselwirkung zwischen den Kernen der zwei Atome abhängt und auch im Falle der harmonischen Schwingungen nicht verschwindet. Endlich muß auch das zweite Glied von rechts in (16) etwas abgeändert werden. Somit haben wir statt (16) den Ausdruck

$$\nu = p\nu_0(1 - px) - (m+1)^2 p\alpha + A(2m+1 + \dots) \dots \quad (17)$$

Daraus wird die Differenz  $\Delta\nu$  zweier benachbarter Linien ( $m$  und  $m-1$ )

$$\Delta\nu = 2A(1 + \dots) - (2m+1)p\alpha \dots \dots \dots (17a)$$

In den beiden letzten Formeln bedeutet  $1 + \dots$ , daß noch Zusatzglieder vorhanden sind. Aus diesen Formeln ergibt sich folgendes:

1. Die in erster Annäherung gewonnene konstante Differenz  $\Delta\nu = 2A$  zweier benachbarten Linien erleidet durch die bei der Rotation des Moleküls auftretende Zentrifugalkraft eine gewisse Änderung.

2. Die aufeinander folgenden Differenzen  $\Delta\nu$  werden nach Maßgabe der zunehmenden Zahl  $m$  regelmäßig kleiner.

3. Außer der Grundbande  $p = 1$  gibt es noch eine Reihe von Banden mit entsprechenden  $p = 2, 3$  usw.

4. Die den Mitten dieser Banden, siehe (15c), entsprechenden Frequenzen verhalten sich untereinander nicht wie die Zahlen  $1:2:3 \dots$  (harmonische „Obertöne“); sie sind gewissermaßen etwas „verstimmt“.

In § 1 wurden die Arbeiten von K. Schwarzschild, W. Lenz und T. Heurlinger erwähnt, von denen der erste das Molekül als einen

Kreisel betrachtet; die anderen haben die Anwendung dieser Idee erweitert, indem sie das Auswahlprinzip einführten. Wir lassen uns nicht auf die Betrachtung dieser sehr verwickelten theoretischen Untersuchungen ein.

Zum Schluß weisen wir noch auf eine Formel hin, die sich aus der vereinfachten Theorie ergibt, wenn man für  $\nu_r$  die Formel (6) nimmt, die uns bei  $m_2 = m$  und  $m_1 = m \pm 1$

$$\nu_r = \frac{h}{8\pi^2} \left( \frac{m_1^2}{K_1} - \frac{m_2^2}{K_2} \right) = \frac{h m^2}{8\pi^2} \left( \frac{1}{K_1} - \frac{1}{K_2} \right) \pm \frac{h m}{4\pi^2 K} + \frac{h}{8\pi^2 K}$$

ergibt; dann liefert (2b)

$$\nu = \nu_e + \nu_v + \frac{h m^2}{8\pi^2} \left( \frac{1}{K_1} - \frac{1}{K_2} \right) \pm \frac{h m}{4\pi^2 K} + \frac{h}{8\pi^2 K} \quad \dots \quad (18)$$

Man kann dies in der Form

$$\nu = A_1 \pm A_2 m + A_3 m^2 \dots \dots \dots (18a)$$

darstellen, wo  $A_2 = 2A$ , wie in den früheren Formeln ist. Diese Formel bestimmt die Frequenzen  $\nu$  von zwei Serien von Spektrallinien, von denen man die dem zweiten Gliede  $+ A_2 m$  entsprechende als positive und die andere als negative Serie bezeichnen kann. Es ist jedoch noch eine dritte Serie von Linien in derselben Bande möglich; man erhält sie, wenn man in (6)  $m_1 = m_2$  setzt, d. h. den Fall  $m \rightarrow m$ , siehe (15a), zuläßt. Dann hat man

$$\nu = \nu_e + \nu_v + \frac{h m^2}{8\pi^2} \left( \frac{1}{K_1} - \frac{1}{K_2} \right) \dots \dots \dots (18b)$$

Diese Serie wollen wir als Nullzweig bezeichnen. Das zweite Glied in (18a) ist hier gleich Null.

**§ 3. Die experimentelle Untersuchung der Bandenspektren. Das Trägheitsmoment der Moleküle.**

In diesem Paragraphen werden wir einige experimentelle Untersuchungen der Bandenspektren kennenlernen und ihre Ergebnisse mit den theoretischen Ableitungen des vorigen Paragraphen vergleichen. Wir beginnen mit den Rotationsspektren, die, wie wir sahen, im fernen infraroten Teil, von der Ordnung  $\lambda = 100 \mu$ , liegen müssen. Solche Spektren kommen in Gasen, die aus homopolaren Molekülen bestehen ( $H_2, N_2, O_2, Cl_2$ ), nicht vor; sie werden in heteropolaren Gasen beobachtet ( $H_2O, HCl, HBr, CO$  u. a.) und dabei nur in Form von Absorptionsspektren. Sie sind von H. Rubens und Eva v. Bahr (1913) untersucht worden, wobei die Wellenlänge  $\lambda = 132 \mu$  erreicht wurde. Es sind hauptsächlich Dämpfe von Wasser und HCl untersucht worden, doch auch einige andere Gase ( $SO_2, H_2S$  u. a.). Eine Teilung der Absorptionsbanden in einzelne Linien konnte jedoch in diesem entfernten Teil des infraroten Spektrums



nicht ausgeführt werden, so daß auch ein Vergleich der Untersuchungsergebnisse mit den Vorhersagungen der Theorie nicht stattfinden konnte. Rubens entdeckte im Absorptionsspektrum der  $\text{H}_2\text{O}$ -Dämpfe eine große Reihe von einzelnen schmalen Banden zwischen  $\lambda = 9,3 \mu$  und  $\lambda = 106 \mu$ , während es Eva v. Bahr zum erstenmal gelang, die Absorptionsbande der  $\text{H}_2\text{O}$ -Dämpfe bei  $\lambda = 6,3 \mu$  in eine Reihe von Linien (etwa 20) zu zerlegen. In der Annahme, diese Bande stelle ein Rot.-Vibr.-Spektrum dar, konnte sie die  $me\nu_r$  berechnen, die nur der Rotation des Moleküls entsprechen, und dann auch die  $me\lambda_r$ , die sich auf das Rotationspektrum beziehen müssen. Diese  $\lambda_r$  erwiesen sich als mit den von Rubens unmittelbar beobachteten in glänzender Übereinstimmung. Wir führen einige Zahlen für die Wellenlängen  $\lambda_r$  des Rotationspektrums der  $\text{H}_2\text{O}$ -Dämpfe an:

H. Rubens, beobachtet . . . .	106	79	66	58	50 $\mu$
Eva v. Bahr, berechnet . . . .	109	80	66,5	54	49 $\mu$

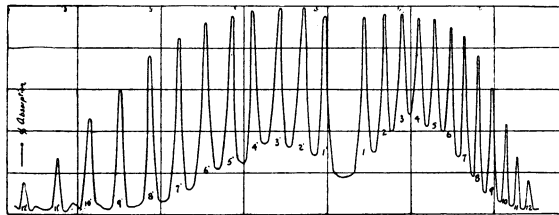
Ferner entdeckte Eva v. Bahr in der HCl-Absorptionsbande, bei  $\lambda = 3,5 \mu$ , etwa 12 einzelne Linien und berechnete die  $\lambda_r$  für das Rotations-Absorptionsspektrum des HCl von  $\lambda_r = 74 \mu$  bis zu  $\lambda_r = 403 \mu$ . A. Eucken (1920) hat nochmals die  $\lambda_r$  für  $\text{H}_2\text{O}$  und HCl berechnet; er findet, daß diese  $\lambda_r$  mit der Theorie von Bjerrum übereinstimmen.

Wir wenden uns dem Rotations-Vibrationsspektrum (Rot.-Vibr.) zu. Es gibt eine große Zahl von Untersuchungen der Absorptionsbanden von verschiedenen Gasen und Dämpfen im nahen infraroten Teil. Hierher gehören vor allem die Arbeiten von H. Rubens und seinen Schülern H. Hettner, W. Burmeister, Eva v. Bahr, H. Wartenberg u. a., sowie von einer Reihe anderer Forscher, die wir später erwähnen werden. Die Struktur der Banden ist, wie wir sahen, zuerst von H. Rubens für  $\text{H}_2\text{O}$ -Dämpfe und von Eva v. Bahr für HCl bestimmt worden. Von neueren Untersuchungen sind von besonderer Wichtigkeit die von Sleator (1918) an  $\text{H}_2\text{O}$ -Dämpfen, von Imes (1919) an HF, HCl und HBr ausgeführten, sowie später von Colby und Meyer (1921), Colby, Meyer und Bronk (1923), die den Einfluß der Temperatur untersuchten; ferner die von Cooley (1923) an  $\text{CH}_4$  und von Spence an  $\text{NH}_3$ . Alle diese Arbeiten haben zum Teil die Resultate der theoretischen Überlegungen bestätigt, zum Teil auch dazu geführt, daß die von uns angeführten Formeln einigen Änderungen unterworfen wurden.

In Fig. 41 ist das Resultat dargestellt, das Imes für die Bande im HCl-Absorptionsspektrum gefunden hat; sein mittlerer Teil entspricht einem  $\lambda = 3,5 \mu$ . Es ist sehr wichtig, daß in diesem mittleren Teil eine Linie fehlt. Ein Vergleich mit (15c) zeigt, daß die Linie  $\nu_0$  fehlt und dies bedeutet, daß nichtrotierende Moleküle überhaupt

oder fast gar nicht vorkommen. Würde dies jedoch zutreffen, so müßten auch die zwei Nachbarlinien fortfallen, die den Übergängen  $0 \rightarrow 1$  und  $1 \rightarrow 0$  der Zahl  $m$  entsprechen und es müßte die Lücke in der Mitte doppelt so breit sein, als es die Fig. 41 zeigt. A. Kratzer hat diesen Widerspruch dadurch beseitigt, daß er für  $m$  statt der Zahlen 1, 2, 3 ... Brüche  $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$  usw. einführte, so daß zwei der  $\nu_0$ -Linie benachbarte Linien sich auf die Übergänge  $\frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$  und  $\frac{3}{2} \rightarrow \frac{5}{2}$  der Zahl  $m$  beziehen. Imes untersuchte auch eine andere HCl-Absorptionsbande, deren Mitte bei  $\lambda = 1,75 \mu$  liegt, was genau dem ersten „Oberton“ (Oktave) der in Fig. 41 dargestellten Bande entspricht. In der Bande  $\lambda = 1,75 \mu$  fand Imes eine Reihe von schwachen Linien zwischen den Hauptlinien, in die der Streifen zerfällt. Diese Linien sind von F. W. Loomis (1920) und A. Kratzer (1920) durch die Isotopie des Chlors erklärt worden. Im Kapitel über die Isotopen werden wir sehen, daß die zwei Chlorisotopen die Atomgewichte 35 und 37 haben, wobei  $\text{Cl}_{35}$

Fig. 41.



dreimal so oft vorkommt, als  $\text{Cl}_{37}$ . Die Hauptlinien werden vom Stoff  $\text{HCl}_{35}$ , die schwachen vom Stoff  $\text{HCl}_{37}$  hervorgerufen, wobei die schwachen auf seiten der anwachsenden  $\lambda$ , von den Hauptlinien aus gerechnet, liegen. Der Abstand zwischen einem Linienpaar beträgt  $14 \text{ \AA}$ ; die Berechnung ergibt  $13,54 \text{ \AA}$ , so daß die Erklärung durch die Isotopie des Chlors zweifellos richtig ist. Colby, Meyer und Bronk haben die Bande bei  $\lambda = 3,5 \mu$  von neuem untersucht. Sie haben die Resultate von Imes bestätigt; außerdem haben sie aber die Entstehung von neuen schwachen Zwischenlinien bei  $\lambda = 4 \mu$  bemerkt, wenn das HCl auf einige hundert Grad erwärmt war. Sie erklären dies damit, daß bei hoher Temperatur in einem Teil des Moleküls vibrierende Bewegungen stattfinden, die nicht durch die durch das Gas gehende Strahlungsenergie hervorgerufen werden. Colby hat eine vollständige Theorie für diese Erscheinung aufgestellt. E. F. Barner (1923) konnte unter Benutzung eines vorzüglichen Diffraktionsgitters (Eschelet, siehe Bd. II, 2800 Striche pro Zoll) im HCl-Streifen zwischen  $\lambda = 3,2$  und  $\lambda = 4,1 \mu$  39 Linien, aussondern. Banden, die „Obertöne“ der Hauptbande darstellen, fand zuerst Mandersloot (1914) im Absorptionsspektrum des CO. Darauf sind

solche von J. B. Brinsmade und E. C. Kemble im HBr und von G. Hettner in Wasserdämpfen gefunden worden.

Cl. Schäfer und M. Thomas (1923) untersuchten die „Obertöne“ der Absorptionsbanden von CO, HCl, HF und HBr. Für die beiden ersten Gase fanden sie außer der Oktave auch die Duodezime (d. h. die Quinte der Oktave), für die die Schwingungszahl den dreifachen Betrag besitzt. In folgender Tabelle sind (in Ångström) die Wellenlängen gegeben.

	Grund- schwingung	Oktave	Duodezime
CO . . . .	4,67	2,35	1,573
HCl . . . .	3,46	1,76	1,190
HF . . . .	2,52	1,27	—
HBr . . . .	3,31	1,98	—

Es wurde in § 2 gesagt, daß die „Obertöne“ „verstimmt“ sein müssen, denn es müssen sich die Schwingungszahlen verhalten, siehe (17), wie

$$\nu_0(1-x) : 2\nu_0(1-2x) : 3\nu_0(1-3x) \text{ usw.}$$

Auf Grund dieser Versuchsdaten konnten Cl. Schäfer und M. Thomas die Größe der „Verstimmung“ feststellen, die, wie wir sahen, durch die Wechselwirkung zwischen den rotierenden und vibrierenden Bewegungen des Moleküls hervorgerufen werden.

Auf Grund der Formel (17a) schlossen wir, daß mit dem Wachsen der Zahl  $m$  die Differenzen  $\Delta\nu$  abnehmen müssen. Die Fig. 41 bestätigt vollauf diese theoretische Ableitung. Zum Schluß des § 2 wurde auf die mögliche Existenz einer dritten Linienserie im Rot.-Vibr.-Spektrum hingewiesen, die wir als Nullzweig bezeichnet hatten. Solche Serien sind tatsächlich von F. Heurlinger in den Resultaten, die Grebe und Holtz (1912) bei Untersuchung der ultravioletten Absorptionsbande der H<sub>2</sub>O-Dämpfe bei  $\lambda = 3064 \text{ \AA}$  erzielten, gefunden worden. Einen Nullzweig fanden ferner Cooley in der Methanbande (CH<sub>4</sub>) bei  $\lambda = 3,3 \mu$  und Schirkolk (1924) im NH<sub>3</sub> in der Bande zwischen  $\lambda = 9 \mu$  und  $\lambda = 14 \mu$ .

Die Banden im sichtbaren und im ultravioletten Teil der Absorptionsspektren sind von vielen Forschern für verschiedene Gase und Dämpfe untersucht worden, doch halten wir uns bei diesen Arbeiten nicht auf.

In Kap. 5, § 4, III sind die linienreichen Spektren des Wasserstoffs und des Heliums erwähnt worden. Solche Spektren werden von Molekülen dieser Gase ausgesandt, so daß die Möglichkeit der Bildung von Heliummolekülen zugegeben werden muß. Ihr Entstehen kann

man sich folgendermaßen denken. Ist in den beiden Atomen des Heliums eines der Elektronen auf eine ferne Bahn geschleudert, so sind solche zwei Atome zwei Wasserstoffatomen ähnlich und können, wie diese, ein He<sub>2</sub> bilden, das von zwei Elektronen umgeben ist. Es ist kein Zweifel möglich, daß die linienreichen Spektren gewissermaßen entartete Bandenspektren darstellen. Wir hatten nämlich für die Differenz  $\Delta\nu$  zwischen den Frequenzen von zwei benachbarten Linien der Bande den Ausdruck

$$\Delta\nu = \frac{h}{4\pi^2 K} \dots \dots \dots (19)$$

wo  $h$  die Plancksche Konstante und  $K$  das Trägheitsmoment des Moleküls bedeuten. Diese letztere Größe ist besonders klein für H<sub>2</sub> und verhältnismäßig ebenfalls klein für He<sub>2</sub>, und es ist daher  $\Delta\nu$  sehr groß, d. h. die Linien eines jeden Streifens sind außerordentlich auseinandergerückt. Im linienreichen Spektrum des Wasserstoffmoleküls H<sub>2</sub> sind Serien von Linien entdeckt worden, wobei  $\Delta\lambda$  für benachbarte Linien von der Größenordnung 100 Å ist. Die charakteristischen Eigenschaften der Banden, wie z. B. das Vorhandensein von scharfen Rändern, sind hier ganz verschwunden. Ein Mittelding zwischen dem linienreichen Spektrum des Wasserstoffs und den Bandenspektren der schwereren Moleküle stellt das linienreiche Spektrum des Heliums dar. Es besteht aus mehreren Bandengruppen und es befindet sich in ihm eine Reihe von deutlich sichtbaren Rändern. Solche Gruppen entsprechen verschiedenen  $\nu_e$ , d. h. verschiedenen Bewegungszuständen der Elektronen. Zwischen den Serien von Einzellinien befinden sich, wie im richtigen Bandenspektrum, negative und Nullzweige.

Zum Schluß dieses Kapitels über die Bandenspektren wollen wir die Frage nach der Bestimmung des Trägheitsmoments  $K$  des Moleküls und der Entfernung  $r$  zwischen den Atomen eines zweiatomigen Moleküls betrachten. Diese Bestimmungen beruhen auf den Formeln (19) und (3a)

$$K = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2 \dots \dots \dots (20)$$

Ist  $\Delta\nu$  bekannt, so finden wir  $K$  aus (19) und darauf  $r$  aus (20). So hat z. B. A. Kratzer das  $K$  in C G S-Einheiten und  $r$  in Zentimetern auf Grund der Versuche von Imes berechnet. Er fand folgende Zahlen:

	$K \cdot 10^{40} \text{ g cm}^2$	$r \cdot 10^8 \text{ cm}$
HF . . . .	1,325	0,92
HCl . . . .	2,594	1,265
HBr . . . .	3,258	1,407

A. Eucken gibt etwas andere Zahlen und außerdem für

$$\text{CO} \dots\dots\dots 14,7 \qquad 1,14$$

Das Molekül des Wasserdampfes  $\text{H}_2\text{O}$  muß drei Hauptträgheitsmomente besitzen. A. Eucken berechnet auf Grund der Beobachtungen von Sleator zwei von ihnen; er findet

$$K_1 = 2,25 \cdot 10^{-40} \quad \text{und} \quad K_2 = 0,97 \cdot 10^{-40}.$$

Als wahrscheinliche Zahl für das dritte hält er  $K_3 = 3,2 \cdot 10^{-40}$ . Daraus schließt er, daß das  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül an der Stelle des Sauerstoffatoms einen Winkel von  $110^\circ$  bildet. Für den Abstand zwischen den Wasserstoff- und den Sauerstoffatomen findet er  $1 \cdot 10^{-8}$  cm. Es erweist sich, daß für das  $\text{H}_2$ -Molekül  $K = 1,8 \cdot 10^{-41}$  ist. Für das unbekannte Molekül, das die Cyanbande (Fig. 39) liefert, erhält man  $K = 1,41 \cdot 10^{-39}$ .

Eine Übersicht zur Frage über die Bandenspektren hat R. Fortrat (1924) gegeben.

#### Literatur.

Zu § 1.

- H. Deslandres: C. R. **103**, 1886; **104**, 1887; **115**, 222, 1892; **137**, 457, 1013, 1903; **138**, 317, 1904; Journ. de phys. (2) **10**, 276, 1890.  
 N. Bjerrum: Nernst-Festschrift S. 90, Halle 1912; Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 733, 1911; Verh. d. D. Phys. Ges. 1914, S. 670, 737.  
 K. Schwarzschild: Berl. Akad. Ber. 1916, S. 548.  
 W. Lenz: Verh. d. D. Phys. Ges. 1919, S. 632; Phys. Zeitschr. 1920, S. 691.  
 T. Heurlinger: Diss. Lund 1918; Zeitschr. f. Phys. **1**, 82, 1920; Phys. Zeitschr. 1919, S. 188.

Zu § 2.

- P. Ehrenfest: Verh. d. D. Phys. Ges. 1913, S. 451.  
 A. Eucken: Verh. d. D. Phys. Ges. 1913, S. 1159; Jahrb. d. Rad. **16**, 361, 1920.  
 N. Bjerrum: Verh. d. D. Phys. Ges. 1914, S. 640.  
 A. Kratzer: Diss. München 1920; Zeitschr. f. Phys. **3**, 289, 1920; **16**, 353, 1923; **23**, 298, 1924; Ber. Münch. Akad. 1922, S. 107; Ann. d. Phys. **67**, 127, 1922; **71**, 84, 1923; Phys. Zeitschr. 1921, S. 552; Naturwiss. **11**, 577, 1923; Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **3**, 315, 1922.  
 H. A. Kramers und W. Pauli: Zeitschr. f. Phys. **13**, 343, 1923.  
 H. Sponer: Bandenspektren. Diss. Göttingen 1921.  
 H. A. Kramers: Zeitschr. f. Phys. **13**, 351, 1923.  
 A. Sommerfeld: Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., S. 833 (Theorie von Kratzer), 1924.

Zu § 3.

- E. Rubens: Berl. Akad. Ber. 1910, S. 26; 1913, S. 513; 1916, S. 167.  
 H. Rubens und G. Hettner: Berl. Akad. Ber. 1916, S. 167.  
 G. Hettner: Ann. d. Phys. (4) **55**, 476, 1918; Zeitschr. f. Phys. **1**, 351, 1920.  
 W. Burmeister: Verh. d. D. Phys. Ges. 1913, S. 589.

- Eva v. Bahr: Verh. d. D. Phys. Ges. 1913, S. 673, 710, 731, 1150; Ann. d. Phys. (4) **33**, 585, 1915; **38**, 206, 1912; Phil. Mag. (6) **28**, 71, 1914.
- H. Rubens und H. Wartenberg: Verh. d. D. Phys. Ges. 1911, S. 796.
- A. Eucken: Verh. d. D. Phys. Ges. 1913, S. 1159; Jahrb. d. Rad. **16**, 389, 1920.
- Sleator: Astrophys. Journ. **48**, 124, 1918.
- Imes: Astrophys. Journ. **50**, 251, 1919.
- W. F. Colby und Meyer: Astrophys. Journ. **53**, 300, 1921.
- W. F. Colby, Meyer und Bronk: Astrophys. Journ. **57**, 7, 1923.
- W. F. Colby: Astrophys. Journ. **51**, 230, 1920; **53**, 300, 1921; **57**, 7, 1923; **58**, 303, 1923.
- E. F. Barker: Astrophys. Journ. **58**, 20, 1923.
- Cooley: Phys. Rev. (2) **21**, 376, 1923; **23**, 295, 1924.
- Cl. Schäfer und M. Thomas: Zeitschr. f. Phys. **12**, 330, 1923.
- F. W. Loomis: Astrophys. Journ. **52**, 248, 1920.
- A. Kratzer: Zeitschr. f. Phys. **3**, 460, 1920; **23**, 298, 1924; Ann. d. Phys. **71**, 41, 1923.
- Mandersloot: Diss. Amsterdam 1914.
- E. C. Kemble: Phys. Rev. (2) **8**, 701, 1916.
- J. B. Brinsmade und E. C. Kemble: Proc. Nat. Acad. Wash. **3**, 420, 1917
- R. Fortrat: Journ. de phys. 1924, S. 33.

## Achtes Kapitel.

### Die ultravioletten und die infraroten Strahlen.

**§ 1. Die ultravioletten Spektren.** In Kap. 6, § 9 haben wir die Arbeiten kennengelernt, die den Zweck hatten, die über sechs Oktaven große Lücke zwischen den äußersten ultravioletten und den weichsten Röntgenstrahlen auszufüllen. Die Erschließung des neuen Gebietes ging dort von der Seite der Röntgenstrahlen aus. Die Untersuchungsmethoden besaßen elektrischen Charakter, denn sie beruhten auf photoelektrischen Erscheinungen, auf Eigenschaften der Elektronen usw. Jetzt gehen wir zur Betrachtung der wenn auch nicht zahlreichen, doch äußerst wichtigen Arbeiten über, die die Erschließung des gleichen Gebietes von der Seite der ultravioletten Strahlen zum Ziel hatten und sich rein optischer Methoden bedienten. Die allgemeinen Resultate dieser Arbeiten wurden bereits in Kap. 6, § 9, erwähnt.

In Bd. II wurden die Arbeiten von V. Schumann (1901) besprochen. Dieser Forscher hat als erster das vor ihm bekannt gewesene Gebiet der ultravioletten Strahlen erweitert, und zwar etwa bis  $\lambda = 0,1 \mu = 1000 \text{ \AA}$ . Nach Schumann konnte längere Zeit hindurch kein weiterer Fortschritt verzeichnet werden, wenn man die Arbeiten von Lenard und Ramsauer nicht mitzählt, die meinten, sie wären, wie bereits in Bd. II erwähnt, bis zu  $\lambda = 900 \text{ \AA}$  vorgedrungen. Ein bedeutender Fortschritt gelang erst T. Lyman (1915), der, nicht wie Schumann, ein Fluoritprisma, sondern ein Diffraktionsgitter benutzte. Als Quelle dienten Entladungsröhren aus Quarz mit Mg-, Al-, Fe- und Ca-Elektroden. Er gelangte bis zu  $\lambda = 510 \text{ \AA}$ ; die Spur einer Linie konnte sogar bei  $\lambda = 450 \text{ \AA}$  beobachtet werden. In diesem neuen Gebiet konnte er eine große Zahl von Spektrallinien des  $H_2$ , He und Ar nachweisen.

In Kap. 6, § 9 wurden die Arbeiten von O. W. Richardson und C. B. Bazzoni (1921) besprochen, die nach der ersten der dort beschriebenen photoelektrischen Methoden ausgeführt wurden. Diese Methode beruht auf der Bestimmung der Bruchpunkte der Kurve, die die Abhängigkeit des Verhältnisses  $i_2 : J_1$  von der Spannung  $V$  in der

Röhre zum Ausdruck bringt. Doch schon früher (1917) hatten diese Forscher eine Untersuchung nach der zweiten Methode unternommen, die auf der Bestimmung der Geschwindigkeit  $v$  der von Gasen unter Einwirkung der ultravioletten Strahlen ausgesandten Elektronen beruht, wobei  $v$  aus der Ablenkung dieser Elektronen in einem Magnetfeld gefunden wurde. Obwohl eine solche Methode nicht zu den rein optischen gehört, wollen wir doch die erste Arbeit von Richardson und Bazzoni hier anführen, denn als erste nach Lyman hat sie eine wenn auch geringe Erweiterung des ultravioletten Teiles des Spektrums gebracht. Richardson und Bazzoni bedienten sich der vereinfachten Formel (38) des sechsten Kapitels

$$h\nu = \frac{1}{2} m v^2 \dots \dots \dots (1)$$

wo  $h$  die Plancksche Konstante und  $m$  die Masse des Elektrons ist. Sie fanden, daß das Spektrum des Heliums sich etwa bis zu  $\lambda = 420 \text{ \AA}$ , das Wasserstoffspektrum bis zu  $900 \text{ \AA}$  und das Spektrum der Quecksilberdämpfe bis zu  $1000 \text{ \AA}$  erstreckt.

Wir gehen zu den außerordentlich wichtigen Arbeiten von R. A. Millikan (1919 bis 1921) über, dem es gelang, auf rein optischem Wege das ultraviolette Spektrum bedeutend zu erweitern und eine sehr große Zahl von Spektrallinien in diesem neuen Gebiet der Strahlungsenergie zu entdecken. Die ganze Apparatur befand sich in hohem Vakuum; der Druck des restlichen Gases war geringer als  $10^{-4} \text{ mm Hg}$ . Als Quelle diente ein sehr starker Entladungsfunkens einer Induktionsspirale und einer Batterie von Leidener Flaschen; der Abstand zwischen den Elektroden schwankte zwischen 0,1 und 2 mm. Die wichtigste Neuerung stellten die konvexen Diffraktionsgitter (Bd. II) dar, in denen die Zahl der Striche 1100 pro 1 mm war. Die Wellenlängen wurden mit Hilfe der Aluminiumlinien  $1854,7$  und  $1862,7 \text{ \AA}$  bestimmt; die Meßgenauigkeit erreichte  $0,2 \text{ \AA}$ . Die besten Resultate ergab ein Gitter mit 500 Strichen pro 1 mm und einer Fokallänge von  $83,5 \text{ cm}$ . Die photographische Platte enthielt keine Gelatine, denn diese absorbiert die Strahlen, von denen hier die Rede ist. Die Elektroden bestanden aus Zn, Fe, Ag, Ni und Kohle. Es ist sehr wichtig, daß die Funkenentladung aus einer Quelle von großer Kapazität und sehr hoher Spannung, die einige hundert Kilovolt erreichte, erhalten wurde.

Wir wenden uns zu den Resultaten, die Millikan erzielte und deren Übersicht er 1924 veröffentlicht hat. Er fand mehr als 800 Linien zwischen  $\lambda = 1862 \text{ \AA}$  (Schumanngebiet) und  $\lambda = 136,6 \text{ \AA}$ ; letztere Zahl stellt die Wellenlänge der äußersten von ihm erreichten Aluminiumlinie dar. Zieht man in Betracht, daß vor ihm die äußerste



unmittelbar gemessene Wellenlänge  $510 \text{ \AA}$  betrug, so erweist es sich, daß Millikan das ultraviolette Spektrum fast um zwei Oktaven verlängert hat. Der Zwischenraum zwischen den unmittelbar gemessenen Wellenlängen  $\lambda = 136,6 \text{ \AA}$  und  $\lambda = 17,66 \text{ \AA}$  (Siegbahn, 1924) ist heute auf weniger als drei Oktaven zusammengeschrumpft, während er vor Erscheinen der Arbeiten von Lyman und Siegbahn ( $1000 \text{ \AA}$  und  $13 \text{ \AA}$ ) mehr als sechs Oktaven betrug; er hat sich um die Hälfte verkürzt. Millikan begnügt sich nicht damit, daß er die Wellenlängen der von ihm gefundenen Linien angibt und die Elemente namhaft macht, denen sie angehören. In vielen Fällen spricht er sich in bestimmter Weise über die Identität dieser oder jener Linien der leichten Elemente mit bestimmten *K*-, *L*- und *M*-Linien der Röntgenstrahlen aus. Über diese Frage sind schon in Kap. 6, § 9 allgemeine Überlegungen enthalten und wir wiederholen sie hier nicht. Die Herkunft der Linien ist verschieden, und es ist kein Zweifel möglich, daß viele von ihnen den „Funktenspektren“ (Kap. 5, § 3, I) angehören, welche entstehen, wenn die äußere Schale des Atoms 1, 2, 3 usw. Elektronen verloren hat. So findet Millikan 4 Mg II-Linien, 5 Al II-Linien, 9 Al III-Linien, 11 Si IV-Linien und wahrscheinlich einige PV-Linien (die Bezeichnungen sind die gleichen, wie in Kap. 5, § 3, I).

Sehr wichtig ist es, daß Millikan für Wasserstoff keine einzige Linie fand, deren Wellenlänge kleiner wäre als die Wellenlänge der äußersten Linie in der Serie

$$\nu = R \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{k^2} \right) \quad k = 2, 3, 4 \dots \dots \dots (2)$$

siehe Kap. 3, Formel (6 a), d. h. kleiner als  $\lambda = 1215,7 \text{ \AA}$ . Diese Serie stellt die Röntgengruppe *K* des Wasserstoffs dar. Die äußerste Linie entsteht beim Übergang des Elektrons aus der Unendlichkeit auf die normale, dem Atomkern zunächst gelegene Bahn. Diesem Übergang entspricht der für das Wasserstoffatom größtmögliche Energieverlust und somit auch das Entstehen des größtmöglichen Quantums  $h\nu$ , d. h. das kleinste  $\lambda$ . Es ist klar, daß nach der Bohrschen Theorie das Wasserstoffspektrum keine Linien von noch kleinerer Wellenlänge besitzen kann, als es diese ist, was auch in den Beobachtungen von Millikan seine Bestätigung findet. Für He und Li fand sich auch keine einzige neue ultraviolette Linie. Für Be ( $Z = 4$ ) wurde eine schwache Linie gefunden, die jedoch zweifelhaft bleibt. Na (11) ergibt eine intensive Linie  $\lambda = 372,3$  und eine zweifelhafte  $\lambda = 376,6 \text{ \AA}$ . Für die übrigen Elemente B (5), C (6), N (7), O (8), F (9), Mg (12), Al (13), Si (14), P (15), S (16), Cl (17), K (19), Ca (20), Cr (24) und Cu (29) bringt Millikan Tabellen von Wellenlängen, wobei die Anzahl der Linien für

verschiedene Elemente zwischen 6 und 160 schwankt. Die intensivsten Linien hält Millikan für Röntgenlinien der  $L$ -Gruppe; hierher gehören die Linien: Li  $\lambda = 6708$ , Be  $\lambda = 3131,19$ , B  $\lambda = 2066,2$ , C  $\lambda = 1335,0$ , N  $\lambda = 1085,2$ , O  $\lambda = 834,0$ , F  $\lambda = 656,4$ , Na  $\lambda = 372,3$ , Mg  $\lambda = 231,6$ , Al  $\lambda = 162,4$ . Die letzten vier Linien liegen in dem von Millikan neu erschlossenen Gebiet. Alle diese Linien sind Dubletts, deren Differenz der Frequenzen mit dem Wachsen der Ordnungszahl des Elementes größer wird. Es sind auch Linien gefunden worden, die nach Millikans Auffassung der Röntgengruppe  $M$  angehören.

Wir führen noch einige Beispiele für sehr kurze Wellen an: Fe  $\lambda = 271$ , Ni  $\lambda = 200$ , Zn  $\lambda = 316 \text{ \AA}$ . Besonderes Interesse bieten Elemente, deren Ordnungszahlen kleiner als 10 sind, d. h. deren Atome leichter als die des Neons sind; hierher gehören B (5), C (6), N (7), O (8) und F (9). Für diese Elemente entdeckte Millikan eine erstaunliche Gesetzmäßigkeit: Elemente, deren Ordnungszahl  $Z$  eine ungerade ist (B, N, F), haben im neuen Gebiet ein sehr einfaches Spektrum das aus wenigen Linien besteht, während die Elemente mit einem geraden  $Z$  (C, O) ein kompliziertes Spektrum aus vielen Linien besitzen. So ergibt Bor ein Spektrum, das aus wenigen gleich intensiven Linien besteht, von denen die fernsten Wellenlängen von 678,8 und 760,0  $\text{\AA}$  besitzen. Stickstoff liefert ein Spektrum von vier Linien zwischen 685,6 und 1085,3  $\text{\AA}$ . Fluor hat Linien von 607,2 und 657,2  $\text{\AA}$  und einige Linien mit kürzeren Wellenlängen. Dagegen hat Kohlenstoff ein kompliziertes Spektrum zwischen 1335 und 360,5  $\text{\AA}$  und dasselbe bezieht sich auch auf Sauerstoff, dessen zahlreiche Linien zwischen 834 und 230  $\text{\AA}$  liegen.

Die kürzeste gemessene Linie, die dem Aluminium angehört, besitzt, wie gesagt, eine Wellenlänge  $\lambda = 136,6 \text{ \AA}$ . Sie ist 40 mal kleiner als die größte Wellenlänge (17,66  $\text{\AA}$ ) der Röntgenstrahlen. Heute ist mit Hilfe einer und derselben Methode, nämlich unter Benutzung des Diffraktionsgitters, der gesamte Teil des Spektrums der Strahlungsenergie von  $\lambda = 350 \mu = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$  bis zu  $\lambda = 136,6 \text{ \AA} = 1,36 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$  erforscht; er umfaßt gegen  $14\frac{1}{2}$  Oktaven.

Für Al, Mg und Na fand Millikan je eine Linie im Gebiet der ganz kleinen  $\lambda$  und dann einen breiten Zwischenraum ganz ohne Linien. Für Al erstreckt sich dieser leere Zwischenraum von 136,6 bis 1200  $\text{\AA}$ ; für Mg von 232,2 bis 1700  $\text{\AA}$ ; für Na von 376,5 bis 2413  $\text{\AA}$ . Millikan glaubt, daß diese einzelnen vorgeschobenen Linien  $L\alpha$ -Linien des Röntgenspektrums sind. Siegbahn („Spektroskopie der Röntgenstrahlen“, 1924, S. 228) ist der Meinung, daß es eher  $L\beta_3$ -Linien sind. Überhaupt hält Millikan viele der von ihm entdeckten Linien für bestimmte

Linien der *L*- und *M*-Gruppe des Röntgenspektrums; doch können die diesbezüglichen Fragen noch nicht als endgültig gelöst betrachtet werden.

Es sei bemerkt, daß in letzter Zeit eine Reihe von Untersuchungen der ultravioletten Spektren erschienen ist. Hierher gehören die Arbeiten von J. C. McLennan und seinen Mitarbeitern, welche die Bogen- und Funkenspektren einer ganzen Reihe von Metallen im Gebiet der Schumannstrahlen untersucht haben. Gleiche Ziele verfolgten L. und E. Bloch, die z. B. 84 Linien des Zinns und 107 Linien des Zinks im Gebiet zwischen 1700 und 1300 Å gemessen haben. Ferner untersuchte J. J. Hopfield (1922) die Spektren des Wasserstoffs, des Stickstoffs und des Sauerstoffs im äußersten ultravioletten Teil. Für die äußerste Wasserstofflinie, siehe (2), konnte er die Wellenlänge sehr genau bestimmen; sie erwies sich als gleich  $1215,68 \pm 0,02$  Å.

Das linienreiche Spektrum geht, wie es sich erwies, bis zu  $\lambda = 885,6$  Å. Stickstoff ergab bei Gleichstrom 19 Banden zwischen 1054 und 1384,7 Å. Bei einer Funkenentladung erschien die Reihe der Linien zwischen 834,9 und 1326,9 Å. Sauerstoff liefert bei Funkenentladung ein Linienspektrum bis 507,7 Å.

**§ 2. Das infrarote Spektrum.** In Bd. II wurden die bis zum Jahre 1914 ausgeführten Arbeiten von H. Rubens und seinen Mitarbeitern betrachtet. Hier wollen wir die Resultate der weiteren Untersuchungen darlegen, die dieser so früh verstorbene Forscher (1922) gewann. Zuerst besprechen wir die Methoden, die man zum Studium von infraroten Strahlen und zur unmittelbaren Beobachtung des Spektrums derselben benutzt. Für  $\lambda > 2 \mu$  haben wir auch heute noch nur die thermische Methode für die Energiemessung der Strahlen durch ihre Konzentrierung auf thermoelektrischen Lötstellen oder auf dem Mikroradiometer. Ein Spektrum kann man durch unmittelbares Photographieren auf durch Dicyanin empfindlich gemachten Platten erhalten; diese Methode kann man jedoch nur bis  $\lambda = 1 \mu$  benutzen. Ferner kann man die Eigenschaft der infraroten (und roten) Strahlen, die Phosphoreszenz zu löschen, ausnutzen; hat man die Abbildung des Spektrums dieser Strahlen auf der leuchtenden Oberfläche einer phosphoreszierenden Schicht erhalten, so braucht man nur diese Oberfläche, auf der sich die infraroten Strahlen in Gestalt von dunklen Streifen abzeichnen, zu photographieren. Doch auch diese Methode läßt sich bei  $\lambda > 2 \mu$  nicht anwenden. A. N. Terenin (1924) hat ein neues Verfahren ausgearbeitet: eine auf bestimmte Weise vorbereitete photographische Platte wird dem schwachen Licht einer elektrischen Lampe von 1 bis 2 Kerzen auf einer Entfernung von einem Meter 10 bis 20 Sekunden ausgesetzt, wodurch sich auf der Platte ein Schleier bildet. Die infraroten Strahlen zerstören

den Schleier, so daß ihr Spektrum klar hervortritt. Auf diese Weise konnte A. Terenin bis zu  $1,13 \mu$  gelangen.

Betrachten wir jetzt die von H. Rubens und R. W. Wood (sie arbeiteten gemeinsam) benutzte Methode der Trennung infraroter Strahlen von der Wellenlänge  $\lambda > 70 \mu$  von Strahlen mit relativ kleinen Wellenlängen. Diese Methode der Quarzlinse beruht darauf, daß Quarz alle Strahlen zwischen  $\lambda = 4,5 \mu$  und  $\lambda = 70 \mu$  stark absorbiert. Mit einer solchen Absorption ist die Erscheinung der anomalen Dispersion (Bd. II) verknüpft. Für infrarote Strahlen mit  $\lambda < 4,5$  und für die sichtbaren Strahlen verläuft der Brechungskoeffizient  $n$  von 1,43 bis

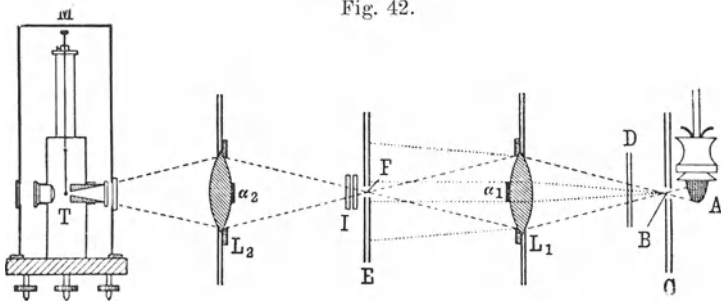


Fig. 42.

1,55. Die Dielektrizitätskonstante des Quarzes beträgt 4,6, und darum muß  $n$  für sehr große  $\lambda$  gleich  $\sqrt{4,6} = 2,14$  sein. In der Tat erweist es sich, wie H. Rubens und E. F. Nichols (1897) gezeigt haben, daß  $n = 2,19$  bei  $\lambda = 63 \mu$  ist und daß es dem Werte 2,14 beim weiteren Anwachsen von  $\lambda$  zustrebt. Wenn ein Bündel von infraroten Strahlen von allen möglichen  $\lambda$  durch eine Quarzlinse geht, so werden alle Strahlen mit  $4,5 \mu < \lambda < 70 \mu$  absorbiert und es gehen hindurch nur die Strahlen  $\lambda < 4,5 \mu$  und  $\lambda > 70 \mu$ , wobei die zweite Gruppe bedeutend stärker gebrochen wird, als die erste. Darauf beruht die Methode, die Rubens und Wood zu der in Fig. 42 abgebildeten Apparatur geführt hat. Als Quelle dient ein Auerglühstrumpf  $A$ , neben dem sich in einem doppelwandigen Blechschirm  $C$  die runde Öffnung  $B$  befindet. In einer Entfernung von 26 cm vom Schirm ist die Quarzlinse  $L_1$  aufgestellt, hinter der in der gleichen Entfernung ein Metallschirm  $E$  mit einem runden Diaphragma  $F$ , eine zweite Quarzlinse  $L_2$  und ein Mikroradiometer  $T$  folgen. Eine verschiebbare Glasplatte  $D$  läßt Strahlen von großem  $\lambda$  zu  $T$  gelangen. Die Quarzlinsen  $L_1$  und  $L_2$  haben für sichtbare Strahlen eine Brennweite von 27,3 cm, d. h. mehr, als der Abstand  $CL_1 = L_1E = EL_2 = L_2M = 26$  cm beträgt. Der Durchmesser der Linsen ist gleich 7,5 cm, ihre Dicke beträgt 8 mm. Die mittleren Teile der beiden Linsen sind mit runden Blättchen  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$

aus schwarzem Papier bedeckt; ihr Durchmesser ist gleich 25 mm. Der Abstand von 26 cm zwischen den einzelnen Teilen der Apparatur ist so gewählt, daß z. B. die Linse  $L_2$  auf  $F$  eine scharfe Abbildung der Öffnung  $B$  nur mit Hilfe von Strahlen, deren  $n$  dem Wert 2,14 nahe ist, d. h. deren  $\lambda > 70 \mu$ , ergibt. Die infraroten Strahlen von geringerer Wellenlänge ( $\lambda < 4,5 \mu$ ), deren  $n$  nahe bei 1,5 liegt, bilden beim Ausreten aus der Linse  $L_1$  ein divergierendes Bündel (in Fig. 42 punktiert dargestellt), dessen Mittelteil durch das schwarze Blättchen  $\alpha_1$  und der ganze übrige Teil durch den Schirm  $E$  aufgehalten wird. Wegen der Zerstreuung der Strahlen an der Oberfläche der Linse  $L_1$  kann jedoch ein geringer Teil der Strahlen mit  $\lambda < 4,5 \mu$  dennoch die Öffnung  $F$  erreichen; zur vollkommenen Beseitigung dieser Strahlen dient die zweite Linse  $L_2$  mit dem schwarzen Papierchen in  $\alpha_2$ .

Zur Messung der Wellenlängen dient das Interferometer  $J$ , Type Fabry und Perot (Bd. II), das aus zwei parallelen Quarzplättchen besteht, zwischen denen sich eine Luftschicht befindet, deren Dicke von Null an vergrößert werden kann. Zu diesem Zwecke ist die eine Platte unbeweglich, die andere auf einem Schlitten befestigt. Schiebt man allmählich die Plättchen auseinander, so wird die Ablenkung in  $T$  abwechselnd größer und kleiner und daraus kann  $\lambda$  bestimmt werden (Bd. II). Die Strahlen erwiesen sich als nur wenig gleichartig; das Intensitätsmaximum lag bei  $\lambda = 100 \mu$ .

Im Jahre 1921 konstruierte H. Rubens drei Diffraktionsgitter zur Messung der Wellenlängen von entfernten infraroten Strahlen. Diese Gitter bestanden aus dünnen einander parallel aufgezogenen Kupferdrähten. Die Dicken  $d$  der Drähte und die Entfernung  $g$  ihrer Mittelpunkte voneinander waren folgende:

	$d$ mm	$g$ mm
I . . . .	1,004	2,0007
II . . . .	0,483	0,9991
III . . . .	0,196	0,3997

Die Größe  $g$  ist fast genau zweimal so groß wie  $d$ , d. h. die Breite der Zwischenräume steht der Dicke der Drähte nahe. Dabei verschwinden die Spektren der geraden Ordnung und die der ungeraden sind besonders intensiv. Mit Hilfe dieser Gitter hat Rubens das infrarote Spektrum des Auerlichtes und des Quecksilberbogens (siehe weiter unten) untersucht. Amerikanische Forscher, wie z. B. E. J. Imes, W. F. Colby, E. F. Barker benutzen Eschelets, d. h. Reflexionsgitter, deren Profil die Gestalt von ungleichseitigen Dreiecken besitzt. Dieses Profil ist so gewählt, daß die reflektierten Strahlen ein intensives Spektrum von bestimmter Ordnung

auf der einen Seite von der Mitte und dabei für das gewünschte Spektralgebiet ergeben.

Was die Aussonderung der Strahlen von bestimmter Wellenlänge  $\lambda$  aus dem Strome der Strahlungsenergie anbelangt, so muß gesagt werden, daß die von H. Rubens 1897 entdeckte und in Bd. II betrachtete Methode der Reststrahlen eine weitere Entwicklung erfahren hat. Es sei daran erinnert, daß sie in der aufeinanderfolgenden Reflexion der Strahlen durch eine Reihe (vier bis fünf) von Platten aus einem und demselben Stoff beruht. Dieser Stoff läßt alle Strahlen durch, außer solchen von bestimmter Wellenlänge, die er selektiv reflektiert. Wir bringen eine Tabelle der Stoffe und der Wellenlängen  $\lambda$  der diesen entsprechenden Reststrahlen.

Stoff	$\lambda$	Stoff	$\lambda$
Gips . . .	8,68 $\mu$	Pb Cl <sub>2</sub> . .	91,0
Quarz . . .	8,5; 9,0; 20,75	Tl Cl . . .	91,6
Glimmer . .	9,20; 18,40; 21,25	AgCN . . .	(93)
Ca F <sub>2</sub> . . .	24; 31,6	K J . . . .	94,1
NH <sub>4</sub> Cl . . .	51,5	Hg Cl <sub>2</sub> . .	(95)
Na Cl . . . .	52,0	Ca C O <sub>3</sub> . .	98,7
NH <sub>4</sub> Br . . .	59,3	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> . .	98,8
K Cl . . . .	63,4	AgBr . . .	112,7
AgCl . . . .	81,5	TlBr . . . .	117,0
KBr . . . .	82,6	TlJ . . . .	151,8

Es ist von Interesse, daß  $\lambda$  mit dem Wachsen des Atomgewichts des Haloids (Cl-Br-J) bei gegebenem Metall (K, Tl, Ag), sowie mit dem Wachsen des Atomgewichts des Metalls (Na-K-Ag-Hg oder K-Ag-Tl, K-Tl) bei unverändertem Haloid (entsprechend Cl-Br-J) zunimmt. In Klammern stehen die weniger sicheren Mittelwerte.

M. Czerny (1921) hat die Methode der Reststrahlen bedeutend vervollkommnet. Er zog in Betracht, daß die Reflexion der Strahlen, die nicht einer selektiven Reflexion unterliegen, gemäß den Formeln von Fresnel (Bd. II) erfolgt, und daß folglich Strahlen, die senkrecht zur Einfallsebene (elektrischer Vektor in dieser Ebene) polarisiert sind, bei einem Reflexionswinkel, der dem Winkel der vollständigen Polarisation gleich ist, gar nicht reflektiert werden. Wird daher der ganze Strom der Strahlungsenergie zuerst durch Reflexion von einem Selenspiegel, der im infraroten Teil bei Reflexion keine Dispersion aufweist, polarisiert, so werden bei einer neuen Reflexion von der Oberfläche eines Kristalls unter dem Winkel der vollständigen Polarisation für Strahlen von mittlerer Frequenz nur die Reststrahlen reflektiert, die den Gesetzen von Fresnel nicht genügen. Gewisse Nachteile dieser Methode hat M. Czerny durch eine

geistreiche Vervollkommnung, die wir nicht darlegen, beseitigt. Wir fügen hinzu, daß M. Rusch (1923) das Interferometer von Michelson (Bd. II) benutzte, um die Wellenlängen von Reststrahlen des Kalkspats (etwa  $6,7 \mu$ ) zu messen; der optische Teil des Apparats bestand aus Flußpat.

Im Jahre 1911 haben H. Rubens und O. Baeyer eine neue Quelle von infraroten Strahlen mit sehr großen Wellenlängen entdeckt. Als eine solche Quelle erwies sich die Quecksilberbogenlampe aus Quarz: die Länge des Bogens beträgt etwa 80 mm bei 4 Ampere und 100 Volt. Die ersten Untersuchungen zeigten, daß das Licht dieser Lampe ein breites infrarotes Spektrum ergibt; die Intensitätsmaxima liegen bei  $\lambda = 218 \mu$  und  $\lambda = 343 \mu$ . Letztere ist die größte bis jetzt gemessene Wellenlänge; jedoch wurde das Spektrum der Bogenlampe bis etwa  $\lambda = 400 \mu$  verfolgt. Eine Amalgamlampe, die 60 Proz. Hg, 20 Proz. Bi, 20 Proz. Pb und Spuren von Cd und Zn enthielt, ergab die gleiche Strahlung, wie die Lampe mit reinem Quecksilber. In einer späteren Arbeit (1913) haben Rubens und Baeyer gezeigt, daß die Strahlen bei  $\lambda = 218 \mu$  von Wasserdämpfen stärker absorbiert werden, als die Strahlen bei  $\lambda = 343 \mu$ , daß aber die schwache Intensität der Strahlen im Zwischengebiet sich nicht mit der Absorption derselben durch die Wasserdämpfe in der Luft erklären läßt. 1921 hat Rubens das ganze Spektrum der Quecksilberbogenlampe genau untersucht, indem er sich der oben beschriebenen Diffraktionsgitter aus Draht bediente. Die Untersuchungen zeigten folgende Maxima und Minima:

Maxima . . . . .	72,2	149,9	<b>209,9</b>	<b>324,8 <math>\mu</math></b>
Minima . . . . .	120,7	174,5	267,1 $\mu$	

Davon rührt das erste Maximum bei  $\lambda = 72,2 \mu$  zweifellos von den heißen Quarzwänden der Lampe her. Die Quelle des zweiten Maximums bleibt zweifelhaft; das dritte und vierte stammen von den Quecksilberdämpfen. Das erste Minimum zerfällt in zwei bei 105 und  $132 \mu$ ; es entsteht dank der Absorption der Strahlen des heißen Quarzes durch Wasserdämpfe. Möglich, daß das Minimum bei  $267,1 \mu$  teilweise sein Entstehen ebenfalls der Absorption durch Wasserdämpfe verdankt, denn Eva v. Bahr fand bei  $250 \mu$  im Absorptionsspektrum dieser Dämpfe eine Bande. Großes Interesse bietet die Frage nach den Zentren, aus denen diese äußersten infraroten Strahlen stammen. Wie wir sahen (Kap. 7), werden solche Strahlen nicht von Atomen, sondern von Molekülen ausgesandt. Es muß die Möglichkeit zugegeben werden, daß im Lichtbogen sich Quecksilbermoleküle bilden, obwohl wir wissen, daß die Quecksilberdämpfe einatomig sind. Doch können Moleküle entstehen, wenn sich verschieden erregte Quecksilberatome vereinigen, wie wir ja auch die Existenz von Heliummolekülen zugeben mußten. H. Rubens hat auf gleiche Weise auch die Energieverteilung im infraroten Spektrum des Auerlichts untersucht.

Indem wir zu einigen Resultaten experimenteller Forschungen im Gebiet der infraroten Strahlen übergehen, wollen wir vor allem bemerken, daß schwarzes Papier (Pappe) für ferne infrarote Strahlen, die vom Auerlicht und von der Quecksilberlampe ausgehen, in hohem Maße durchlässig ist. Dies gab Rubens die Möglichkeit, bei verschiedenen Untersuchungen die Strahlen durch schwarzes Papier zu filtrieren. 1915 und 1916 hat Rubens den Brechungskoeffizient der infraroten Strahlen von großer Wellenlänge für verschiedene feste, kristallinische und amorphe Stoffe und auch für eine Reihe von Flüssigkeiten gemessen. Die Größe  $n$  wurde indirekt bestimmt, indem der Reflexionskoeffizient gemessen und darauf auf Grund der Formeln von Fresnel (Bd. II) die Berechnung von  $n$  ausgeführt wurde. Diese Formeln ergeben bei einem normalen Einfall der Strahlen für den Reflexionskoeffizienten  $r$ , d. h. für das Verhältnis der Energie der reflektierten zur Energie der einfallenden Strahlen, den Ausdruck

$$r = \frac{(n - 1)^2}{(n + 1)^2} \dots \dots \dots (3)$$

Nach der Maxwell'schen Theorie (Bedingung siehe weiter unten) haben wir

$$n^2 = D \dots \dots \dots (4)$$

wo  $D$  die Dielektrizitätskonstante (Bd. IV, 1) des Stoffes bedeutet, auf den sich die Größen  $n$  und  $r$  beziehen. Drückt man die Reflexion in Prozenten aus, d. h. führt man eine Größe  $R = 100 r$  ein, so ergeben (3) und (4)

$$R = 100 \left( \frac{\sqrt{D} - 1}{\sqrt{D} + 1} \right)^2 \dots \dots \dots (5)$$

Hat man die Größe  $R$  experimentell bestimmt, so könnte man daraus das  $D$  berechnen und die gewonnene Zahl mit der unmittelbar gemessenen Dielektrizitätskonstanten vergleichen. Formel (4) bezieht sich auf das  $n$ , das einem sehr großen  $\lambda$  entspricht, hinter dem es im Absorptionsspektrum des gegebenen Stoffes keine Banden mehr gibt. Erweist sich das nach der Formel (5) berechnete  $D$  kleiner als das experimentell gefundene, so zeigt dies, daß im Gebiet, wo die Wellenlängen größer sind, als für die Strahlen, deren Reflexion untersucht wurde, Absorptionsbanden vorhanden sind. H. Rubens hat  $R$  für 35 feste Stoffe bestimmt, darunter für 20 Kristalle und 15 amorphe Stoffe, indem er sich der äußersten infraroten Strahlen der Quecksilberbogenlampe bediente. Ferner verfuhr er auf folgende Weise: Es sei  $D$  die experimentell gefundene Dielektrizitätskonstante; ihr entspricht ein theoretisches  $R$ , das Rubens mit  $R_\infty$  bezeichnet, so daß

$$R_\infty = 100 \left( \frac{\sqrt{D} - 1}{\sqrt{D} + 1} \right)^2 \dots \dots \dots (6)$$



wird. Dieses  $R_\infty$  verglich er mit dem  $R$ , das man experimentell aus der Reflexion einer Reihe von Reststrahlen von  $\lambda = 23 \mu$  bis zu  $\lambda = 117 \mu$  und der Strahlen  $\lambda = 300 \mu$  der Quecksilberlampe erhielt. Es zeigte sich, daß für feste Stoffe das zur Quecksilberlampe gehörende  $R$  sich nur wenig von dem aus Formel (6) berechneten  $R_\infty$  unterscheidet und daß folglich sich auf diese Strahlen die Formel (4) anwenden läßt. Was jedoch die untersuchten Flüssigkeiten anbelangt, so zeigt es sich, daß man sie in zwei Gruppen einteilen kann. Für die erste, zu der Benzol, Xylol und  $\text{CS}_2$  gehören, erhält man schon bei relativ kleinem  $\lambda$  des infraroten Spektrums fast völlige Übereinstimmung mit der Formel  $R = R_\infty$  und folglich auch mit der Formel (4). Für sie kann man im Gebiet der noch größeren Wellenlängen keine Absorptionsbande erwarten. Zur zweiten Gruppe gehören Wasser, Glycerin und Alkohol; für sie erreicht sogar bei  $\lambda = 300 \mu$  die Größe  $n$  noch lange nicht den theoretischen Wert  $\sqrt{D}$ . So war für Wasser und ein  $\lambda = 300 \mu$   $R = 15,1$ , während die Formel (6) bei  $D = 81$  die Größe  $R_\infty = 64$  ergibt. Für Glycerin ist  $R = 9,4$  und  $R_\infty = 58$ ; für Äthylalkohol  $R = 5$  und  $R_\infty = 45$ . Für diese Stoffe muß es bei  $\lambda > 300 \mu$ , z. B. im Gebiet der Hertz-Strahlen, Absorptionsbanden geben, und tatsächlich wurden solche beobachtet.

1914 erschien eine interessante Untersuchung von H. Rubens und K. Schwarzschild zur Frage nach dem Vorhandensein von Strahlen sehr großer Wellenlänge im Sonnenspektrum. Zweifellos müssen alle Strahlen von  $\lambda = 11 \mu$  bis  $\lambda = 113 \mu$ , sofern sie im Sonnenspektrum vorhanden sind, von den Wasserdämpfen der Atmosphäre absorbiert werden. Es bestand jedoch die Möglichkeit, daß das Sonnenspektrum Strahlen von bedeutend größeren Wellenlängen enthält, und dies um so mehr, als die Wasserdämpfe Hertzsche Strahlen, für die  $\lambda = 1,75 \text{ cm}$  ist, wie F. Eckert (1913) gezeigt hat, nicht absorbieren. H. Rubens und K. Schwarzschild bedienten sich der Quarzlinse, und zwar war die Aufstellung so, wie sie in Fig. 42 gezeigt ist. Nimmt man an, daß das Sonnenspektrum sich nur wenig vom Spektrum des schwarzen Körpers (Bd. II) unterscheidet, so müßten die Strahlen, für die  $\lambda$  zwischen 400 und  $600 \mu$  liegt, eine merkbare Ablenkung des Mikroradiometers ergeben. Eine solche wurde auch beobachtet, doch rührte sie von Strahlen mit kürzeren  $\lambda$  her, denn sie verschwand, wenn man in den Weg der Strahlen ein schwarzes Papier stellte. Somit hat es sich gezeigt, daß es im Sonnenspektrum keine Strahlen von der Wellenlänge 400 bis  $600 \mu$  gibt.

Es ist wenig wahrscheinlich, daß das Sonnenspektrum in diesem Gebiet sich vom Spektrum des schwarzen Körpers merkbar unterscheidet; daher muß man annehmen, daß diese Strahlen von Wasserdämpfen in hohem Grade absorbiert werden. Übrigens ist es möglich,

daß auch andere in der Atmosphäre befindliche Gase, z. B.  $\text{CO}_2$ , diese äußersten, noch nicht erforschten infraroten Strahlen absorbieren.

### § 3. Der Übergang von den infraroten zu den elektrischen Strahlen.

In Kap. 6, § 9 haben wir die Arbeiten kennengelernt, die es ermöglicht haben, das Gebiet zwischen den ultravioletten und den Röntgenstrahlen zu untersuchen und damit das eine von den zwei, wie man bisher sagen mußte, „unerforschten“ Gebieten des Spektrums der Strahlungsenergie auszufüllen. Es blieb das zweite Gebiet zwischen den infraroten und den Hertzischen Strahlen, über das eine Brücke geschlagen werden mußte. Von der Seite der infraroten Strahlen ist die Wissenschaft, wie wir soeben sahen, bis zu  $\lambda = 343 \mu = 0,343 \text{ mm}$  vorgedrungen. Von der Seite der elektrischen Strahlen gelangte als erster P. N. Lebedeff (1895) bis zu  $\lambda = 6 \text{ mm}$ ; seine Arbeit ist in Bd. IV, 2 (erste Auflage) dargelegt worden. Darauf gewann A. Lampa (1896) Strahlen von der Wellenlänge  $\lambda = 4 \text{ mm}$ ; sie waren die kleinsten bis 1910, wo es O. v. Baeyer, wie es scheint, gelang, Strahlen  $\lambda = 2 \text{ mm}$  zu erhalten. Diese Arbeit wird von Rubens (Berl. Ber. 1917, S. 62) erwähnt, doch ist sie nirgends im Druck erschienen. Alle diese Untersuchungen sind mit einem Hertzischen Vibrator von ganz geringen Dimensionen durchgeführt worden. Noch kleinere Wellenlängen, die man genau messen könnte, zu erreichen, bietet große Schwierigkeiten. Man muß Vibratoren benutzen, deren Dimensionen von der Größenordnung 1 mm und noch kleiner sind. Doch ergeben solche Vibratoren Strahlen von sehr geringer Intensität, so daß die Auffindung und Messung der Wellenlängen große Schwierigkeiten bietet. Ferner zeigt es sich, daß bei so geringen Dimensionen der Vibratoren die Längen der Wellen, die sie bei einer Funkenentladung ausenden, langsamer abnehmen als die Dimensionen der Vibratoren. Man ersieht dies aus einer von W. K. Arkadjeff (1919) aufgestellten Tabelle, und Versuche von E. F. Nichols und J. D. Tear (siehe weiter unten) haben es bestätigt. Endlich werden die Vibratoren von so kleinen Dimensionen sehr rasch unter Einwirkung der Funkenentladung zerstört; sie oxydieren und zerstäuben, so daß von einer einigermaßen längeren konstanten Tätigkeit nicht die Rede sein kann.

Es sei bemerkt, daß die Grundschwingungen, die bei der elektrischen Entladung des Vibrators entstehen und einen Strahl von bestimmter Wellenlänge  $\lambda$  hervorrufen, von rascheren Schwingungen begleitet werden, die die „Obertöne“ der Grundschwingungen darstellen. Ihnen entsprechen Strahlen, deren Wellenlängen um vieles kleiner sein können als die Hauptwellenlänge. Doch entstehen diese Strahlen sehr unregelmäßig, und sie können nicht nach Wunsch hervorgerufen werden, was natürlich für eine genaue Messung ihrer Wellenlängen und vor allem für die Untersuchung ihrer Eigenschaften erforderlich wäre. Möglich, daß

sie zuweilen bei elektrischen Schwingungen in den kleinsten Teilchen, die vom Vibrator bei der Entladung absplitteln, auch selbständig entstehen. Solche höchste Schwingungen oder Obertöne sind von W. Möbius (1920) beobachtet worden, als er die Dispersion in Wasser und in Äthylalkohol für Strahlen von der Wellenlänge 7 bis 35 mm untersuchte. Er beobachtete für verschiedene Grundschwingungen eine ganze Reihe von zusätzlichen, deren Wellenlängen verschiedene Werte von  $\lambda = 5,0$  mm bis zu  $\lambda = 0,1$  mm = 100  $\mu$  besaßen; letztere entsprechen bereits den infraroten Strahlen von Rubens, der, wie wir sahen, bis zu  $\lambda = 343$   $\mu$  vordrang. Doch gelang es nicht, diese Strahlen auszusondern und zu erforschen. Möbius schlägt die Benutzung von solchen Vibratoren vor, deren Strahlen von Wasser absorbiert werden, während die den Obertönen entsprechenden Strahlen durchgehen.

1923 erschien eine interessante Arbeit von E. F. Nichols und J. D. Tear, denen es gelang, eine Wellenlänge  $\lambda = 1,8$  mm sowie den Oberton mit  $\lambda = 0,8$  mm genau zu messen. Sie konstruierten einen Vibrator aus Wolframdrähten, deren Dicke 0,5 bis 0,2 mm und deren Länge 5 mm bis 0,2 mm betragen. Die Drähte waren in Glas eingelötet. Um die Energie zu erhöhen, bliesen sie einen Petroleumstrahl durch die Funkenstrecke. Wurde die Länge  $l$  der Vibratordrähte von 10 auf 0,4 mm verkürzt, so nahm das Verhältnis der Wellenlänge  $\lambda$  zu  $l$  von 2,7 bis auf 4,8 zu; damit bestätigt sich, was vorhin über die Schwierigkeiten gesagt wurde, mit denen ein Versuch, sehr kleine  $\lambda$  durch Verkleinerung der Vibratorabmessungen zu erhalten, verknüpft ist. Das radiometrische System, mit dem die Strahlen nachgewiesen wurden und das an einem Quarzfaden hing, wog nur 0,5 bis 1 mg! Konvexe Spiegel und Paraffinlinsen dienten zur Konzentration der Strahlen. Die Wellenlängen wurden nach der Interferenzmethode von L. Boltzmann (1890) gemessen. Diese besteht darin, daß zwei flache Metallplatten benutzt werden, die wie Fresnelsche (Bd. II) Spiegel aufgestellt werden. Die eine Platte ist feststehend; die andere kann parallel zu sich selbst verschoben werden, was eben die Möglichkeit gibt, die Wellenlänge von Strahlen, deren Einwirkung auf das Mikroradiometer bei der Verschiebung des Spiegels sich wellenförmig ändert, zu messen. Um die Gleichartigkeit der Strahlen zu vergrößern, wurde ein Stufengitter (Echelon) konstruiert, wobei die Höhe der Stufen  $\frac{1}{2}\lambda$  betrug. Werden solche Gitter auf eine bestimmte Art aufgestellt, so ergeben sie fast monochromatische Strahlen.

M. A. Lewitskaja hat 1924 einen vorläufigen Bericht über eine Arbeit veröffentlicht, die sie während ihres Aufenthaltes in Taschkent ausgeführt hat. Leider haben sie äußere Gründe (Abreise aus Taschkent) an der Fortsetzung dieser interessanten Arbeit verhindert. Als Strahlungsquelle diente ein Netz von Schrotkörnern, deren Durchmesser 0,8 bis 0,85 mm betrug. Diese Schrotkörner waren mit kanadischem Balsam an

die Oberfläche einer Glasplatte geklebt, auf der mit einem Diamant ein rechtwinkliges Netz aufgetragen war; in den Knoten des Netzes wurden die Schrotkörner befestigt, wobei der Abstand zwischen den Zentren der einander am nächsten gelegenen Körner 2 mm betrug. Zwischen je zwei Körnern der horizontalen Reihen wurde noch ein Drähtchen von 0,3 mm Dicke und 0,5 mm Länge aufgeklebt. Jede Reihe enthielt 25 Körner und es gab 15 solcher Reihen. Zwei Messingbänder dienten als Zuleitung für den Entladungsstrom einer Induktionsspirale, die einen Funken von 20 cm lieferte; im Stromkreis befanden sich sechs Leidener Flaschen und ein Teslatransformator. Die Entladung ging durch die Reihen der Körner und Drähtchen und rief in ihnen elektrische Schwingungen hervor. Die Wellenlängen der Strahlen, die dabei erhalten wurden, des Grundstrahls und der Obertöne, wurden nach den Formeln von J. J. Thomson berechnet zu:

$$\lambda_0 = \frac{4\pi a}{\sqrt{3}}; \quad \lambda_1 = \frac{2\pi a}{1,8} = 0,48 \lambda_0; \quad \lambda_2 = \frac{2\pi a}{2,76} = 0,31 \lambda_0;$$

$$\lambda_3 = \frac{2\pi a}{3,98} = 0,217 \lambda_0 \text{ usw.}$$

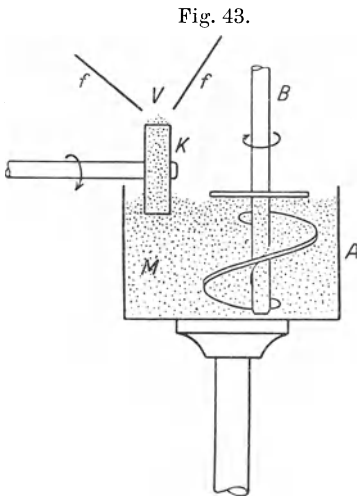
Hier ist  $a$  der Radius der Körner,  $\lambda_0$  die Wellenlänge des Grundstrahls,  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ,  $\lambda_3$  die Wellenlängen der zusätzlichen Strahlen. Man erhält für die Körner:

$$\lambda_0 = 2,9 \text{ mm}; \quad \lambda_1 = 1,49 \text{ mm}; \quad \lambda_2 = 0,89 \text{ mm}; \quad \lambda_3 = 0,62 \text{ mm}.$$

Die Wellenlängen der von den Drähtchen herrührenden Strahlen mußten kleiner als 2 mm — 0,9 mm — 0,6 mm — 0,41 mm sein. Die Energie  $E$  aller zusätzlichen Strahlen zusammengenommen betrug 0,66 der Energie  $E_0$  des Grundstrahls; die Energie  $E$  wurde aus ihrer Wärmewirkung gemessen. Als Resonator diente Kupfer in Paraffin zerstäubt, wobei die Abmessungen der Teilchen derartige waren, daß sie die zusätzlichen Strahlen absorbieren und damit eine Erwärmung des Paraffins bewirken mußten. Die Temperatur des letzteren wurde mit Hilfe eines äußerst empfindlichen Thermoelements Bi—Te gemessen. Vorversuche, deren weitere Einzelheiten wir fortlassen, haben ergeben, daß die Existenz von Strahlen von der Wellenlänge 1 mm bis 0,1 mm sehr wahrscheinlich ist.

A. A. Glagolewa-Arkadjewa hat 1924 eine interessante Arbeit veröffentlicht, über die sie zum erstenmal auf dem 3. Kongreß der Russischen Assoziation der Physiker in Nishnij-Nowgorod im September 1922 berichtete. Die von W. K. Arkadjew stammende Grundidee ihrer Methode resultiert aus der Überlegung, daß zur Verstärkung der Energie von Strahlen, die von klein dimensionierten Vibratoren ausgesandt werden, man nicht nur einen solchen zu nehmen hat, sondern eine sehr große

Anzahl. Um die Oxydierung und Zerstäubung derselben zu verhindern, muß man diese Vibratoren fortwährend wechseln. Zu diesem Zwecke wurde der in Fig. 43 dargestellte „Massenvibrator“ benutzt. In einem Glasgefäß *A* befindet sich ein homogenes Gemisch von Metallkörnern und Maschinenöl, das eine breiartige, klebrige Masse ergab; sie wurde mit dem Rührer *B* fortwährend umgerührt. In diese Masse wurde ein kleiner Teil eines Carboliträdchens *K* getaucht, das durch einen Motor in Rotation versetzt wurde. Das Rädchen ergriff die Vibrationsmasse, so daß sich auf ihm eine Schicht *V* bildete, die bei der Rotation des Rädchens fortwährend erneuert wurde. Zwei Drähtchen *f* und *f* führten dieser Schicht von einem Induktor hohe Spannung zu, wobei die Entladungen durch die Vibrationsmasse *V* erfolgten. Dank diesen Entladungen entstehen in den Körnern elektrische Schwingungen, deren Periode hauptsächlich von den Dimensionen der Metallkörnchen abhängt. Es wurden Messing- oder Aluminiumkörnchen benutzt; die besten Resultate ergaben Körner, deren Größe zwischen 0,5 und 0,14 mm betrug, und denen in bedeutender Menge kleinere Körner bis zu 0,04 mm beigemischt waren.



Um die Strahlen nachzuweisen und ihre relative Energie zu messen, wurden verschiedene Thermoelemente in Verbindung mit einem empfindlichen Galvanometer benutzt. Die Wellenlängen wurden mit einem Spiegelinterferometer von L. Boltzmann (siehe oben) gemessen. Die allgemeine Aufstellung der Apparate ist in Fig. 44 gezeigt.  $P_1$  und  $P_2$  sind Metallspiegel, deren Oberflächen Rotationsparaboloide darstellen.  $S_1$  und  $S_2$  sind die ebenen Spiegel des Interferometers;  $S_1$  ist der feststehende Spiegel, während  $S_2$  am Support *A* einer Drehbank befestigt ist und mit Hilfe einer Mikrometerschraube *B*, die Teilungen bis zu 0,25 mm besitzt, verschoben werden kann. Die Strahlungsquelle *V* befindet sich im Brennpunkt  $F_1$  des parabolischen Spiegels  $P_1$ . Das die Vibrationsmasse enthaltende Glasgefäß hat eine Höhe von 4,8 cm und einen Durchmesser des horizontalen kreisförmigen Querschnittes von 7,7 cm.

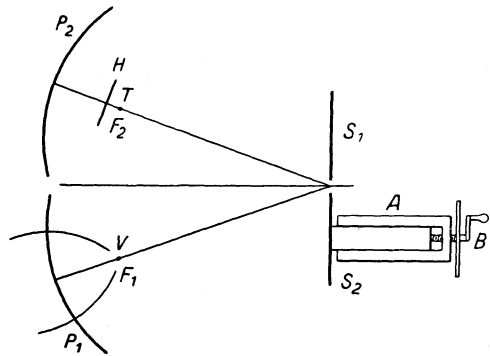
Der Durchmesser des Rädchens *K* (Fig. 43) beträgt 3,2 cm, seine Dicke 9,5 mm. Im Brennpunkt  $F_2$  des zweiten Spiegels befindet sich ein Thermoelement *T*, das mit einem Galvanometer mit einem leichten Magnetsystem verbunden ist; die Empfindlichkeit des Galvanometers

Der Durchmesser des Rädchens *K* (Fig. 43) beträgt 3,2 cm, seine Dicke 9,5 mm. Im Brennpunkt  $F_2$  des zweiten Spiegels befindet sich ein Thermoelement *T*, das mit einem Galvanometer mit einem leichten Magnetsystem verbunden ist; die Empfindlichkeit des Galvanometers

beträgt  $3 \cdot 10^{-9}$  Amp. pro 1 mm Skalenteilung bei einer Periode von 4,5 Sekunden. In  $H$  ist ein beweglicher Metallschirm aufgestellt, der das Thermoelement vor der Wirkung der Strahlen bei Bestimmung der Nullage des Galvanometers beschützt und bei der Messung der Emissionsenergie hochgezogen wird.

Die Beobachtungen bestanden darin, daß der Spiegel  $S_2$  allmählich parallel sich selbst verschoben wurde und die entsprechenden Ablenkungen des Galvanometers, die die Summe der Energien von allen auf dasselbe fallenden Strahlen angaben, gemessen wurden. Diese Strahlen hatten bei jeder Beobachtung sehr verschiedene Wellenlängen, denn der Vibrator enthielt Metallteilchen von verschiedener Größe, und ein jedes Teilchen sandte außer dem Hauptstrahl noch eine Reihe von „Obertönen“ aus. Bei der graphischen Darstellung der Beobachtungsergebnisse wurden auf der Abszissenachse die Verschiebungsgrößen des Spiegels  $S_2$  und auf der Ordinatenachse die Ablenkungen des Galvanometers aufgetragen. Dabei erhielt man

Fig. 44.



Linien von einer Type, wie sie überhaupt das Resultat der Summation von einer Reihe verschiedener harmonischer Schwingungen mit ungleichen Perioden und Amplituden (Energien) zum Ausdruck bringt. Je geringer die einzelnen Verschiebungen des Spiegels  $S_2$ , desto feinere Details ( $\lambda$  der Schwingung) treten auf diesen Kurven hervor. Um die Bestandteile einer zusammengesetzten Schwingung festzustellen, wurde eine harmonische Analyse mit Hilfe der Tabellen von L. Zipperer durchgeführt, wobei etwa 11 solcher Bestandteile gefunden wurden. In einem Spezialfall, wo die Strahlen mit großen Wellenlängen ausgeschaltet waren, zeigte sich eine Reihe von 11 Strahlen von  $\lambda = 900 \mu$  bis  $\lambda = 81,8 \mu$ , wobei die Strahlen mit  $\lambda = 150 \mu$  die größte Energie besaßen. Allgemein sendet der Massenvibrator Strahlen von  $\lambda = 50 \text{ mm}$  bis  $\lambda = 81,8 \mu$  aus.

Es wurde die Durchsichtigkeit von einigen Stoffen für Strahlen, die vom Massenvibrator ausgesandt werden, gemessen. Es erwies sich, daß Papier und trockenes Leinen 100 Proz. dieser Strahlung durchlassen, gummiertes Leinen 60 Proz., feuchtes Leinen 24 Proz., 2 mm dickes Glas 75 Proz., Ebonit von 3 mm Dicke — 60 Proz. und Holz von 2 cm Dicke — 20 Proz.

Man darf hoffen, daß die weitere Vervollkommnung des Massenvibrators die Lösung der Hauptaufgabe, d. h. die Aussonderung der monochromatischen Strahlen und die Erforschung ihrer Eigenschaften, ermöglichen wird.

### Literatur.

#### Zu § 1.

- T. Lyman: *Astrophys. Journ.* **43**, 89, 1916; *Proc. Nat. Ac. of Sc.* **1**, 368, 1915; *Nature* **95**, 343, 1915.  
 O. W. Richardson und C. B. Bazzoni: *Phil. Mag.* (6) **34**, 285, 1917.  
 R. A. Millikan: *Astrophys. Journ.* **52**, 47, 286, 1920; *Phys. Rev.* (2) **12**, 168, 1918; *Science* **19**, 138, 1919; *Proc. Nat. Ac. of Sc.* **7**, 289, 1921.  
 R. A. Millikan, J. S. Bowen und Sawyer: *Astrophys. Journ.* **53**, 150, 1921.  
 R. A. Millikan und J. L. Bowen: *Phys. Rev.* (2) **23**, 1, 1924.  
 J. McLennan und R. Lang: *Proc. Roy. Soc.* **95**, 258, 1919.  
 J. McLennan, D. Ainslie und D. Fuller: *Proc. Roy. Soc.* **95**, 316, 1919.  
 J. J. Hopfield: *Phys. Rev.* (2) **20**, 273, 1922.  
 L. und E. Bloch: *C. R.* **170**, 226, 320, 1920; **171**, 709, 909, 1920; **172**, 803, 851, 962, 1921.

#### Zu § 2.

- A. N. Terenin: *Zeitschr. f. Phys.* **23**, 204, 1924.  
 H. Rubens und R. W. Wood: *Berl. Akad. Ber.* 1910, S. 1122; *Phil. Mag.* (6) **21**, 249, 1911.  
 H. Rubens und E. F. Nichols: *Wied. Ann.* **60**, 418, 1897.  
 H. Rubens: *Berl. Akad. Ber.* 1921, S. 8.  
 H. Rubens und H. v. Wartenberg: *Berl. Akad. Ber.* 1914, S. 169.  
 M. Czerny: *Diss.*, Berlin 1921; *Zeitschr. f. Phys.* **16**, 321, 1923.  
 M. Rusch: *Diss.*, Breslau 1923; *Ann. d. Phys.* (4) **70**, 373, 1923.  
 H. Rubens und O. v. Baeyer: *Berl. Akad. Ber.* 1911, S. 339, 666; 1913, S. 802; *Phil. Mag.* (6) **21**, 689, 1911.  
 H. Rubens: *Berl. Akad. Ber.* 1915, S. 4; 1916, S. 1280; 1917, S. 47.  
 H. Rubens und K. Schwarzschild: *Berl. Akad. Ber.* 1914, S. 702.  
 F. Eckert, *Diss.*, Berlin 1913.

#### Zu § 3.

- A. Lampa: *Wien. Akad. Ber.* **104**, 1179, 1895; **105**, 587, 1049 (s. S. 1054), 1896.  
 O. v. Baeyer: *Vortrag in d. D. Phys. Ges.*, 18. März 1910.  
 W. Möbius: *Ann. d. Phys.* (4) **62**, 293, 1920.  
 E. F. Nichols und J. D. Tear: *Phys. Rev.* (2) **20**, 88, 1922; **21**, 587, 1923.  
 J. D. Tear: *Phys. Rev.* (2) **21**, 611, 1923.  
 M. A. Lewitskaja: *Phys. Zeitschr.* **25**, 107, 1924.  
 A. A. Glagolewa-Arkadjewa: *Zeitschr. f. Phys.* **24**, 153, 1924; *Arbeiten des staatl. experim. Elektrotechnischen Instituts, Jahrgang 2*, Moskau 1924; *Arbeiten des 3. Kongresses der Russ. Assoz. d. Physiker in Nishnij-Nowgorod*, S. 39, 1923.  
 W. K. Arkadjeff: *Ann. d. Phys.* (4) **58**, 105, 1919 (s. S. 115).  
 L. Boltzmann: *Wied. Ann.* **40**, 399, 1890.  
 L. Zipperer: *Tafeln zur harmonischen Analyse*. Berlin 1922.

## Neuntes Kapitel.

### Erregung und Ionisation der Gase durch Elektronenstöße.

**§ 1. Einleitung.** In Bd. IV, 2 (erste Auflage) war das Kap. 10 der Ionisation der Gase gewidmet; dieser Erscheinung sind wir darauf öfters begegnet, und wir wissen, worin sie ihrem Wesen nach besteht. Wir haben in Bd. IV, 2 den sogenannten Sättigungsstrom kennengelernt und eine Reihe von Fragen betrachtet: die Rekombination, die Diffusion und die Beweglichkeit der Ionen. Über die Frage nach der Gasionisation durch Zusammenstöße, und vor allem durch Stöße seitens freier Elektronen, konnte nur das wenige gesagt werden, was im Jahre 1913, d. h. vor dem Erscheinen der ersten Arbeiten von J. Franck und G. Hertz, darüber bekannt war. Diese Arbeiten haben dieser Frage eine neue Richtung gegeben und den Grund zu ihrer erstaunlichen Entwicklung gelegt. Im selben Jahre 1913 erschien die neue Lehre von Bohr über den Atombau, und sehr bald zeigte sich ihr Einfluß auf die Theorie der Erscheinungen, die auftreten, wenn ein Molekül oder ein Atom einen Stoß seitens eines bewegten Teilchens erleidet. Wie wir sehen werden, kann ein solches Teilchen nicht nur ein Elektron sein; jedoch haben wir in der Überschrift nur die Elektronen erwähnt, denn ein Stoß seitens derselben stellt die interessanteste und vielseitigst erforschte Erscheinung dar. Wir werden auch Ionisationsfälle bei einer Kollision von Atomen oder Molekülen mit Nichtelektronen erwähnen, doch wird ihnen verhältnismäßig wenig Platz eingeräumt werden.

Wir stellen uns natürlich von vornherein auf den Standpunkt der Bohrschen Theorie. Mehrfach haben wir betont, daß unter Einfluß einer äußeren Einwirkung ein Hinüberwerfen eines der äußeren, wertigen Elektronen von seiner normalen Bahn auf eine der „höher“ gelegenen, möglichen Bahnen erfolgen kann, wobei der Energievorrat des Atoms größer wird. Der umgekehrte Übergang des Elektrons auf seine Normalbahn oder auf eine der Zwischenbahnen bewirkt, nach dem Bohrschen Postulat, das Entstehen von Strahlungsenergie. Die äußere Einwirkung kann von seiten eines Stromes von Strahlungsenergie (photoelektrische Erscheinungen) oder von seiten bewegter Elektronen erfolgen. Eine ausführlichere Betrachtung der neuen experimentellen und theoretischen



Arbeiten, die sich auf den ersten Fall beziehen, wird den Gegenstand eines besonderen Kapitels bilden. Dem zweiten Falle sind wir in Kap. 6 über die Röntgenstrahlen begegnet, die eine sekundäre Erscheinung darstellen, während sich als primäre das Ausschleudern von Elektronen aus dem Atom der Antikathode unter dem Einfluß der Elektronenstöße des Kathodenstrahles erweist, d. h. gleichfalls eine Art von Ionisation des Atoms, dessen eine innere Schale ein Elektron verliert. Dort hatten wir es mit festen Körpern (Antikathode) zu tun, deren Atome der Einwirkung seitens rasch bewegter Elektronen ausgesetzt wurden. Jetzt wenden wir uns einem Falle zu, wo relativ langsam bewegte Elektronen auf die Atome oder Moleküle von gasförmigen Stoffen stoßen.

Die Geschwindigkeit der bewegten freien Elektronen werden wir, wie früher, in Volt (siehe Kap. 6, § 1) ausdrücken. Ein Stoß kann elastisch oder unelastisch sein. Als elastisch werden wir einen Stoß bezeichnen, der nach den Gesetzen der einfachen mechanischen Kollision zwischen elastischen Körpern erfolgt. Bei einem solchen Stoß erleidet das Atom keinerlei innere Veränderungen; das stoßende Elektron ändert seine Bewegungsrichtung. In Abhängigkeit von dem Verhältnis seiner Masse zur Masse des Atoms ändert sich seine Geschwindigkeit allgemein sehr wenig. Läßt sich die erstere gegen die zweite vernachlässigen, so kann man die Größe der Geschwindigkeit des Elektrons als beim Stoß unveränderlich betrachten. Ein Stoß ist unelastisch, wenn das Elektron einen merklichen Teil seiner Geschwindigkeit einbüßt und man als Folge des Stoßes eine Zustandsänderung des Atoms oder Moleküls erhält. Für ein Atom besteht die in diesem Kapitel zu betrachtende Veränderung vor allem darin, daß ein wertiges Elektron von seiner normalen Bahn auf eine der höher gelegenen möglichen Bahnen gehoben, oder im Grenzfall aus dem Bereich des Atoms geschleudert wird. Betrachten wir die verschiedenen Fälle der Elektronengeschwindigkeit, die wir in Volt  $V$  ausdrücken. Ist  $V$  eine geringe Größe, so kann man unter gewissen Bedingungen (siehe weiter unten) einen elastischen Stoß erhalten. Erreicht  $V$  einen gewissen, bestimmten Wert  $V_r$ , so ist die Energie des stoßenden Elektrons ausreichend, um eines der wertigen Elektronen von seiner Normalbahn auf die ihm zunächst gelegene mögliche Bahn zu heben; das Atom geht in einen erregten Zustand über. Die Größe  $V_r$  wird allgemein als Resonanzpotential bezeichnet. In diesem Falle verliert das bewegte Elektron seine ganze kinetische Energie. Für das gehobene Elektron existiert nur ein einziger möglicher Rückweg, nämlich der Übergang auf die normale Bahn. Daher kann nur ein einziger bestimmter Strahl entstehen, für den die Schwingungszahl  $\nu_r$  durch die Formel

$$e V_r = h \nu_r \dots \dots \dots (1)$$

bestimmt wird, wo  $e$  die Ladung des Elektrons und  $h$  die Plancksche Konstante bedeuten. Diesen Strahl oder die ihm entsprechende Spektrallinie bezeichnet man als Resonanzstrahl. Ist  $V > V_r$ , so wird, allgemein gesprochen, ein Teil der Energie des Elektrons auf das Heben des wertigen Elektrons im Atom verbraucht. Den übrigen Teil der Energie behält das stoßende Elektron; es setzt seine Bewegung, wenn auch mit verminderter Geschwindigkeit, fort. Auch in diesem Falle geht das Atom unter Einwirkung des Stoßes in einen erregten Zustand über. Unterstreichen wir den tiefen Unterschied, der zwischen den beiden Erregungsfällen des Atoms besteht: dem durch Strahlungsenergie und dem durch den Stoß seitens eines Elektrons. Im ersten Falle muß die Energie des ankommenden Quants ganz genau der Arbeit gleich sein, die auf das Heben des Elektrons verwandt werden muß. Nicht nur kann sie nicht kleiner sein, sondern auch nicht größer; ein Energiequantum kann allgemein nicht teilweise verbraucht werden, so daß noch ein gewisser Teil übrigbliebe. Die Energie eines stoßenden Elektrons kann aber teilweise aufgewandt werden, wobei das Elektron einen Teil seiner kinetischen Energie behält.

Bei weiterem Anwachsen erreicht die Geschwindigkeit  $V$  des Elektrons eine gewisse Größe  $V_i$ , bei der als Resultat des Stoßes eines von den wertigen Elektronen aus dem Bereich des Atoms geschleudert wird, d. h. eine Ionisation des Atoms erfolgt. Die Größe  $V_i$  nennt man das Ionisationspotential, und dieses bildet eben den Hauptgegenstand des vorliegenden Kapitels. Ist  $V = V_i$ , so wird die ganze Energie des Elektrons auf die Ionisation des Atoms verbraucht. Ist  $V > V_i$ , so wird die Sache insofern komplizierter, als ein Teil der Energie des stoßenden Elektrons dem wertigen Elektron übergeben werden kann, das in diesem Falle, mit einer gewissen kinetischen Energie versehen, den Bereich des Atoms verläßt. Dadurch wird der Energierest des stoßenden Elektrons vermindert. Es sei bemerkt, daß ein elastischer Stoß nur bei einer Begegnung eines Elektrons mit einem einatomigen Gas, d. h. mit Edelgasen und mit Metalldämpfen, erfolgt. Dies steht im Zusammenhang mit dem Umstand, daß die genannten Stoffe keine Elektronenaffinität (Kap. 5, § 5, II) besitzen. Ein vollkommen elastischer Stoß kommt in zwei- und in vielatomigen Gasen nicht vor; auf diese Frage werden wir noch zurückkommen.

Zwischen  $V_r$  und  $V_i$ , die für das gegebene Gas charakteristisch sind, begegnet man noch einer Reihe von anderen Werten der Geschwindigkeit  $V$ , die gleichfalls von der Art des Gases abhängen, für welches das Heben des wertigen Elektrons von seiner normalen Bahn auf die zweite, dritte usw. der möglichen Bahnen erfolgt. Jede von diesen Erregungen des Atoms kann eine Strahlung im Gefolge haben, wenn das gehobene Elektron unmittelbar oder mit Zwischenstationen auf seine normale Bahn zurückkehrt.

Die Potentiale  $V_r$ ,  $V_i$  sowie alle erwähnten Zwischenpotentiale werden als kritische Potentiale bezeichnet. Wenn wir die Geschwindigkeit  $V$ , die größer ist als  $V_i$ , noch weiter erhöhen, so können ein neues Resonanz- und ein neues Ionisationspotential auftreten, und zwar wenn das Atom in der äußeren Schale mehr als ein wertiges Elektron enthält. Wir erhalten ein zwiefach ionisiertes Atom. Dieses kann sich auch ein drittes Mal usw. wiederholen. Hier zeigt sich klar der Zusammenhang zwischen den Erscheinungen, die den Stoß des Elektrons gegen das Atom begleiten, und den chemischen Eigenschaften dieses Atoms, d. h. der Lage des Elements in der Mendelejeffschen Tabelle. Bei einer weiteren Erhöhung der Elektronengeschwindigkeit  $V$  erscheinen Röntgenstrahlen, wobei wir von neuem eine einfache Ionisation vor uns haben, d. h. den Verlust nur eines Elektrons, das jedoch, wie wir sahen, nicht der äußeren Schale des Atoms, sondern einer der inneren entrissen wird.

In Kap. 6, § 6 haben wir die Formel abgeleitet

$$V \text{ (Volt)} \cdot \lambda \text{ (\AA)} = 12\,340,$$

woraus sich ergibt

$$\lambda \text{ (\AA)} = \frac{12\,340}{V \text{ (Volt)}} \dots \dots \dots (2)$$

Hier ist  $V$  die in Volt ausgedrückte Geschwindigkeit des Elektrons oder, was dasselbe ist, die auf das Elektron einwirkende Spannung;  $\lambda$  ist die in Ångström ausgedrückte Wellenlänge des Strahlungsquantums, das man erhält, wenn die ganze Energie des stoßenden Elektrons auf das Heben eines der Elektronen, das dann unmittelbar auf seine normale Bahn zurückkehrt, verbraucht wird. Es ist klar, daß die Formel (2), die für den Fall abgeleitet ist, wo Röntgenstrahlen entstehen, sich auch auf den betrachteten Fall der Zusammenstöße zwischen den Elektronen und den Gasteilchen anwenden läßt. Im Spezialfall ergibt (1)

$$\lambda_r \text{ (\AA)} = \frac{12\,340}{V_r \text{ (Volt)}} \dots \dots \dots (2a)$$

wo  $V_r$  das Resonanzpotential und  $\lambda_r$  die Wellenlänge der Resonanzlinie bedeuten.

Es ist leicht zu verstehen, daß eine allseitige Erforschung der Erscheinungen, die beim Stoß eines Elektrons auf ein Atom oder Molekül eines gasförmigen Stoffes auftreten, für die Erkenntnis der Struktur von Atomen und Molekülen eine sehr große Bedeutung haben muß. Es ist ja die Energie des Elektrons im Augenblick des Stoßes genau bekannt und kann in den weitesten Grenzen willkürlich reguliert werden; sie ist einfach gleich  $eV$ , wo  $e$  die Ladung des Elektrons ist und  $V$  die Potentialdifferenz, die zu durchlaufen wir das Elektron vom Moment seines Entstehens bis zu dem Stoß zwingen, wobei die Anfangsgeschwindigkeit vernachlässigt werden

kann. In Kap. 6, § 6 betrachteten wir die Methoden der Bestimmung der Energieniveaus, die sich in den Elektronenschalen des Atoms befinden. Die Bestimmung der kritischen Potentiale ( $V_r$ ,  $V_i$  und der Zwischenpotentiale) muß die Größe der Energie, die den verschiedenen möglichen Bahnen der wertigen Elektronen entsprechen, und indirekt auch die Atomstruktur beleuchten. Besonders wichtig ist es, daß die experimentelle Bestimmung der Arbeit, die für die eine oder andere Verschiebung des Elektrons im Atom erforderlich ist, die Frage nach dem Wert irgend eines für ein Atom oder Molekül vorgeschlagenen Modells entscheiden kann, denn sie gibt die Möglichkeit, die Versuchsdaten mit den Berechnungsergebnissen, die für ein gegebenes Modell stets ausführbar sind, zu vergleichen. Ferner ist die Frage der Elektronenstöße von großer Bedeutung für die Theorie der sehr komplizierten Erscheinung des Elektrizitätsdurchgangs in Gasen, besonders in verdünnten. Keine geringe Rolle spielt endlich diese Frage in der Lehre von der Elektrizitätsentladung, z. B. in Gestalt eines Funkens oder eines Lichtbogens. Hier treten an uns Fragen heran, die für die Elektrotechnik von Wichtigkeit sind. Man ersieht dies z. B. aus dem Buche von W. O. Schumann, „Elektrische Durchbruchfeldstärke in Gasen“, Berlin 1923, 246 Seiten, oder aus der umfangreichen Untersuchung von E. Dubois in „Annales de physique“ (9) 20, 113, 1923, sowie aus der Abhandlung „Die Ionisation der Gase“ von J. S. Townsend in dem „Handbuch der Radiologie“, das von E. Marx herausgegeben wird, Bd. I, S. 1—398, wo das Kap. 10 der elektrischen Entladung gewidmet ist (S. 296—349).

In der Lehre von den Röntgenstrahlen begegneten wir Elektronengeschwindigkeiten, die in Kilovolt ausgedrückt wurden. In diesem Kapitel werden wir es nur mit Elektronen zu tun haben, die sich relativ sehr langsam bewegen, etwa in dem Bereich von 2 bis 20 Volt. Als Quelle wird gewöhnlich ein glühender Draht genommen, der Elektronen aussendet, deren Anfangsgeschwindigkeit wir gleich Null setzen können.

Wir haben ein Schema für die Erscheinungen gegeben, die folgerichtig auftreten müssen, wenn wir die Geschwindigkeit  $V$  der Elektronen, die gegen ein Atom oder ein Molekül eines gegebenen gasförmigen Stoffes stoßen, allmählich steigern. Jedoch besitzt dieses Schema mehr oder weniger ideellen Charakter, und in einer sehr großen Zahl von Fällen wird die Sache durch verschiedene Nebenerscheinungen kompliziert. Auf diese muß sorgfältig geachtet werden, um die Rolle feststellen zu können, die sie bei der einen oder der anderen Art des Experiments zu spielen imstande sind. Man kann sieben solcher Nebenerscheinungen nachweisen; diese wollen wir vor allem betrachten.

1. An den Elektronen, die sich im Innern eines, wenn auch stark verdünnten Gases bewegen, können leicht Atome oder Moleküle dieses

Gases haftenbleiben, wobei negative Ionen entstehen, die im Vergleich zu den freien Elektronen eine sehr große Masse, doch ganz geringe Geschwindigkeit besitzen. Es ist klar, daß ihr Vorhandensein bei der Versuchsausführung berücksichtigt werden muß.

2. Beim Stoß erhält man außer den Elektronen, die den Atomen oder Molekülen entrissen werden, positive Ionen, d. h. ionisierte Atome oder Moleküle. Ihre Bewegung wird durch das elektrische Feld gleichfalls beschleunigt, und sie können ebenfalls gegen die Atome oder Moleküle des Gases stoßen. Es erweist sich, daß ihre Einwirkung bedeutend schwächer ist als die der freien Elektronen und sich nur bei bedeutend größeren  $V$  äußert. Dennoch muß zuweilen die Möglichkeit einer solchen Einwirkung in Betracht gezogen werden.

3. Es muß im Auge behalten werden, daß die Elektronen auf ihrem Wege nicht nur neutralen Gasteilchen begegnen können, sondern auch solchen, die bereits einer Erregung oder Ionisation unterworfen wurden. Natürlich muß die Einwirkung des Stoßes ganz anders ausfallen als im Falle der neutralen Teilchen.

4. Begegnen die Elektronen der Oberfläche eines festen Körpers, so kann die Erscheinung der Adsorption auftreten, d. h. die Elektronen können an dieser Oberfläche haftenbleiben. Dies kann den Verlauf der zu betrachtenden Erscheinung wesentlich beeinflussen.

5. Eine sehr große Rolle können fremde Gase, die dem zu untersuchenden beigemischt sind, spielen. Besonders bezieht sich dies auf den Fall, wo das beigemischte Gas ein geringeres Ionisationspotential besitzt als das Versuchsgas. Die Beimischung wird bei einem  $V$  ionisiert, das kleiner ist als das gesuchte  $V_i$  oder sogar  $V_r$ ; es erscheinen neue Elektronen, und die ganze Erscheinung wird verwickelter.

6. Sowohl die Erregung als auch die Ionisation des Gases können, wie wir sahen, von Strahlung begleitet sein. Entstehen dabei ultraviolette Strahlen, so können diese ihrerseits eine Erregung oder Ionisation der Gasteilchen bewirken und auch einen photoelektrischen Effekt an den Wandungen der Apparatur hervorrufen, die, im Innern des Gefäßes aufgestellt, den Zwecken der Untersuchung dient.

7. Haben wir es mit einem zwei- oder vielatomigen Gas zu tun, so muß berücksichtigt werden, daß beim Stoß des Elektrons seine Energie nicht nur auf die Erregung oder Ionisation des Moleküls verwandt werden kann, sondern auch auf das Hervorrufen von anderen Veränderungen, die einen Arbeitsaufwand erfordern. Hierher gehört vor allem die Arbeit, die zur Dissoziation des Moleküls gebraucht wird, wenn wir im Endresultat des Elektronenstoßes erregte oder ionisierte Atome vor uns haben, die zum Bestand des Moleküls gehörten. Außerdem kann ein Teil der Energie des stoßenden Elektrons auf die Vergrößerung der intramolekularen Bewegungen, d. h. der relativen

Schwingungsbewegungen der Atome, verbraucht werden. Deshalb eben ist der Stoß des Elektrons auf ein Molekül nie vollkommen elastisch; stets wird ein Teil seiner Energie verbraucht, wenn auch keine Erregung oder Ionisation erfolgt.

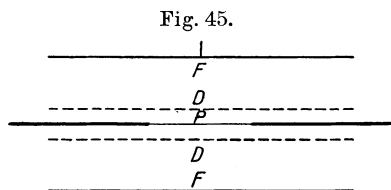
**§ 2. Die Untersuchungen von J. Franck und G. Hertz.** Betrachtet man die vor 1914 ausgeführten Arbeiten, so muß man sich daran erinnern, daß damals die Bohrsche Lehre vom Atombau noch nicht erschienen war, und daß daher der Begriff der Erregung eines Atoms noch nicht existierte. Es war nur von der Ionisation des Atoms die Rede. Schuster erwähnt als erster bereits 1884 die Möglichkeit einer Gasionisation durch Stöße. Darauf haben J. J. Thomson (1900), J. S. Townsend (1901), P. Lenard (1902) und J. Stark (1902) den Grund zu der Lehre von der Ionisation durch Stöße gelegt. Die Bezeichnung Ionisationspotential wurde von J. J. Thomson (1901) und P. Lenard (1903) eingeführt. P. Lenard hat 1903 als erster gezeigt, daß die Ionisation nicht in der Trennung der Atome des Moleküls in zwei Gruppen besteht, die zwei ungleichnamige Ionen darstellen, wie man zuerst annahm, sondern in der Loslösung eines freien Elektrons vom Atom; dieses Elektron spielt die Rolle des negativen Ions. Lenard hat das Ionisationspotential gemessen und fand, daß für die von ihm untersuchten Gase die Ionisation bei  $V = 11$  Volt beginnt. Ferner ermittelte er, daß die Zahl der Ionisationen auf einem gegebenen Wege mit  $V$  wächst, ihr Maximum bei  $V = 190$  Volt erreicht und darauf zuerst sehr rasch, dann langsam abnimmt. O. v. Baeyer (1908) und H. Dember (1909) fanden  $V = 10$  und  $V = 8,5$  Volt.

Wir halten uns nicht bei den theoretischen Betrachtungen auf, die vor 1914 angestellt wurden. Übrigens sind die Grundlagen der Theorie von J. S. Townsend bereits in Bd. IV, 2 (erste Auflage) dargelegt; es sei hinzugefügt, daß 1920 und 1921 zwei neue Arbeiten von J. S. Townsend (und V. A. Baily) erschienen sind, die sich auf dieselben Größen  $\alpha$  und  $\beta$  beziehen, die in der Theorie dieses Forschers die Hauptrolle spielen. Die Größe  $\alpha$  haben wir in Bd. IV, 2 kennengelernt; sie bestimmt die Zahl der Ionisationen, die von einem bewegten Elektron auf einem Wege von 1 cm bewirkt werden; das gleiche bestimmt die Größe  $\beta$  für positive Ionen, die bei Zusammenstößen gleichfalls Ionisation bewirken.

Wir verweilen auch nicht bei den experimentellen Methoden, deren sich diese Forscher bei dem Studium der Elektronenstöße bedient haben; einigen Abarten dieser Methoden werden wir noch begegnen. Wir bemerken nur, daß J. Stark (1908), noch vor Erscheinen der Bohrschen Theorie, als erster die Quantentheorie benutzte, um die Ionisationserscheinungen durch Stoß zu erklären. Er nahm an, das Elektron im Bestand des Atoms besitze eine bestimmte Schwingungsfrequenz  $\nu$ , und  $h\nu$ ,

wo  $h$  die Plancksche Konstante ist, sei die Energie, die aufgewandt werden muß, um dies Elektron dem Atom zu entreißen. Gleichzeitig sei dies die kleinste Energie, die das schwingende Elektron aufzunehmen imstande ist. Setzt man für  $\nu$  die von der Theorie der Dispersion für die betrachteten Gase gegebenen Werte ein, so erhält man keine schlechte Übereinstimmung mit den Messungsergebnissen der Ionisationspotentiale.

Wir wenden uns zu den ersten, 1913 veröffentlichten Arbeiten von J. Franck und G. Hertz. Wir werden sie so darlegen, wie sie veröffentlicht wurden. Man muß im Auge behalten, daß die von den genannten Forschern damals gegebene Interpretation der Versuchsergebnisse sich, wie wir sehen werden, als teilweise unrichtig herausstellte. Hauptsächlich bezieht sich dies auf die kritischen Potentiale, die sie für Ionisationspotentiale  $V_i$  hielten, während es in Wirklichkeit Resonanz- oder andere kritische Potentiale waren. Die Methode, deren sich Franck und Hertz bedienten, stellt eine Abart der Lenardschen Methode dar; man kann sie aus der schematischen Zeichnung in Fig. 45 leicht verstehen. Im Innern eines von allen Seiten geschlossenen Glasgefäßes, das mit dem zu untersuchenden Gas angefüllt wird, ist ein Platindraht  $P$  gezogen. Er ist von einem zylindrischen Platinnetz  $D$  und einem Zylinder  $F$  aus Platinblech umgeben, der mit einem empfindlichen Galvanometer verbunden ist. Der Draht  $P$  wird



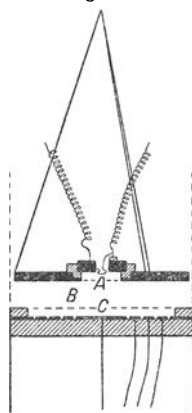
zum Glühen gebracht und erhält außerdem ein Potential von  $+10$  Volt (gegen Erde); das Netz  $D$  besitzt ein Potential von  $10 + V$  Volt, das nach Belieben geändert werden kann. Die vom glühenden Draht  $D$  ausgesandten Elektronen gehen zwischen  $P$  und  $D$  durch eine beschleunigende Potentialdifferenz  $V$ , die als Maß für die Geschwindigkeit der Elektronen, im Moment, wo sie durch das Netz gehen, dient. Gelangen die Elektronen in den Raum zwischen  $D$  und  $F$ , so befinden sie sich in einem verzögernden Feld, und da in diesem der Potentialabfall  $10 + V$  Volt beträgt, so kehren die Elektronen, ohne  $F$  erreicht zu haben, zum Netz  $D$  zurück. Konnten sie aber zwischen  $D$  und  $F$  eine Ionisation von Gasteilchen bewirken, so werden die entstandenen positiven Ionen dem Zylinder  $F$  zustreben, so daß auf dem Elektrometer eine Ladung erscheint. Bei kleinem  $V$  bleibt das Elektrometer in Ruhe. Vergrößert man allmählich  $V$ , so beginnt bei einem gewissen  $V = V_i$  die Aufladung des Elektrometers, die bei einer weiteren Erhöhung von  $V$  sehr rasch wächst, denn die Zahl der bis zu  $F$  gelangenden Ionen wird größer. Auf die Bedeutung der Beimengungen zum Versuchsgas ist bereits in § 1 hingewiesen worden. Besonders bei Untersuchung von Edelgasen, für die das Ionisationspotential  $V_i$  sehr

groß ist, kann eine Beimengung von einem leicht zu ionisierenden Gase zu falschen Resultaten führen. In ihrer ersten Arbeit fanden Franck und Hertz folgende Werte für die kritischen Potentiale, die sie für Ionisationspotentiale  $V_i$  hielten:

	$V_i$ Volt		$V_i$ Volt
He . . . .	20,5	H <sub>2</sub> . . . .	11
Ne . . . .	16	O <sub>2</sub> . . . .	9
Ar . . . .	12	N <sub>2</sub> . . . .	7,5

In der zweiten Arbeit bestimmten diese Forscher die mittlere Weglänge  $\lambda$  der Elektronen bei verschiedenen Geschwindigkeiten  $V$ . Der Apparat, dessen sie sich bedienen, ist in Fig. 46 dargestellt. Die Elektronen, die vom glühenden Draht ausgesandt werden, erfahren im Raume *A* eine Beschleunigung und treten darauf durch ein Netz von oben in den Raum *B*, wo kein Kraftfeld vorhanden ist. Durch ein zweites Netz gelangen sie sodann in den Raum *C*, wo ein verzögerndes Feld auf sie einwirkt. Die Elektronen, die durch *C* gehen können, geraten auf die untere Platte, die in mehrere Ringe eingeteilt und durch Drähte (siehe Fig. 46) mit dem Elektrometer verbunden ist. Der ganze obere Teil ist aufgehängt und kann gehoben werden, so daß in vertikaler Richtung die Höhe des Raumes *B* in weiten Grenzen geändert werden kann. Sind das beschleunigende Feld in *A* und das verzögernde in *C* annähernd einander gleich, so können auf die untere Platte nur Elektronen geraten, die in den Raum *B* ohne merkliche Änderung der Richtung und der Bewegungsgeschwindigkeit gelangt sind. Der Apparat wurde mit stark verdünntem Gas gefüllt. Verband man die einzelnen Ringe der unteren Platte mit dem Elektrometer, so konnte man zeigen, daß das Elektronenbündel in *B* einer gewissen Zerstreuung unterliegt. Die Autoren unterwarfen die Formel der kinetischen Gastheorie

Fig. 46.



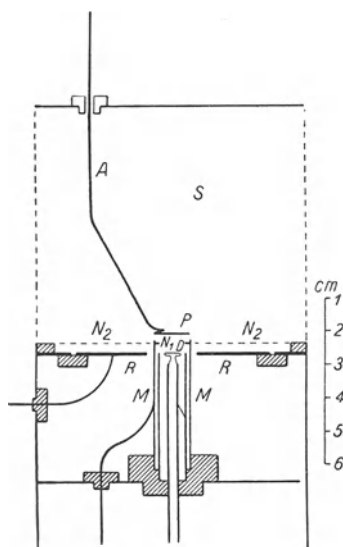
$$n = n_0 e^{-\frac{x}{\lambda}} \dots \dots \dots (3)$$

einer Nachprüfung; hier ist  $n_0$  die Zahl der aus *A* heraustretenden Elektronen,  $n$  die Zahl derer, die die Strecke  $x$  ohne Zusammenstöße durchliefen; dann ist  $\lambda$  die mittlere Weglänge der Elektronen zwischen zwei Zusammenstößen mit den Gasteilchen. Die Messungen bestanden darin,



daß verschiedene Anfangsgeschwindigkeiten  $V$  der Elektronen (zwischen 2 und 10 Volt) und verschiedene Gasdrücke  $P$  hergestellt wurden, worauf man bei unveränderten  $V$  und  $p$  das  $n$  bei allmählicher Änderung der Werte für die Weglänge  $x$  in  $B$  bestimmte. Es zeigte sich, daß die Formel (3) vollkommen anwendbar ist, so daß die Größe  $\lambda$  berechnet werden kann. Indem Franck und Hertz die Versuchsbedingungen verschiedenartig variierten, gelangten sie zum Resultat, daß es nicht angängig sei, wie Townsend glaubte, anzunehmen, daß alle Stöße vollkommen unelastisch seien, sondern daß es Fälle geben kann, wo der Stoß nur von einem geringen Energieverlust des Elektrons begleitet ist, wenn die Bewegungsrichtung des letzteren geändert wird, so daß gewissermaßen eine

Fig. 47.

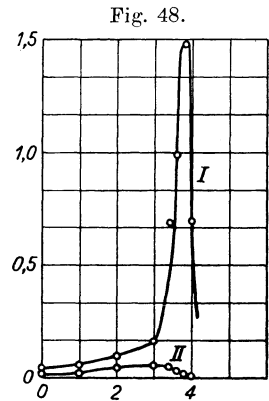


Reflexion des Elektrons durch das Atom oder Molekül des Gases erfolgt. Die Abweichungen von der Townsendschen Theorie erwiesen sich als besonders bedeutend in Edelgasen, die keine Elektronenaffinität besitzen.

Franck und Hertz haben mit Hilfe des in Fig. 47 abgebildeten Apparates die Existenz von elastischen Stößen endgültig bewiesen. Als Quelle von langsamen Elektronen diente auch hier ein Glühdraht  $D$ ; diese Elektronen erfuhren im Raume zwischen  $D$  und einem Platinnetz  $N_1$  eine Beschleunigung und gelangten durch das Netz in einen Raum  $S$ , der von allen Seiten von einem mit dem Netz  $N_1$  verbundenen Messingnetz umgeben war. Zur Messung der Elektronenzahl und der Verteilung der Geschwindigkeiten diente eine Platte  $P$ , die um die Achse  $A$  gedreht werden konnte. Befand sich  $P$  in der in Fig. 47 gezeigten Lage, so konnte man mit Hilfe des Galvanometers die Abhängigkeit der Zahl der Elektronen, die auf  $P$  gelangen, vom verzögernden Felde, das sich zwischen  $N_1$  und  $P$  befand, bestimmen.

In demselben Apparat wurde sodann die Zahl der beim Stoß auf ein Atom oder Molekül reflektierten Elektronen festgestellt. Zu diesem Zwecke wurde die Platte  $P$  zur Seite geschoben und auf dasselbe Potential gebracht, wie die Netze, so daß im Raume  $S$  kein Feld vorhanden war. Die reflektierten Elektronen gelangten in einen von dem Platinnetz  $N_2$  und der ringförmigen Platte  $R$  gebildeten Kondensator. Ein Messingrohr  $M$ , das die Netze ein wenig überragte, mit denen es verbunden war, nahm den vom Draht  $D$  ausgesandten Elektronen die

Möglichkeit, unmittelbar in den Kondensator  $N_2R$  zu diffundieren; die Platte  $R$  wurde jetzt mit dem Galvanometer verbunden. Die Verteilung der Geschwindigkeiten auf die Elektronen, die auf die Platte  $R$  gelangten, wurde dadurch bestimmt, daß man mit Hilfe des Galvanometers die Anzahl der Elektronen, die  $R$  erreichten, in Abhängigkeit von der Stärke des verzögernden Feldes zwischen  $N_2$  und  $R$  feststellte. In Fig. 48 sind die Resultate von zwei solchen Messungen dargestellt. Diese sind für Helium bei einem Druck von 0,083 mm und bei einer Beschleunigungsspannung von 4 Volt, die bedeutend geringer als das vorausgesetzte Ionisationspotential  $V_i = 20,5$  Volt ist, durchgeführt. Die Kurve I zeigt die Verteilung der Geschwindigkeiten (in Volt) unter den aus  $N_1$  tretenden Elektronen; es ist natürlich, daß die größte Zahl auf die Geschwindigkeit von 4 Volt entfällt. Die Kurve II gibt die Verteilung der Geschwindigkeiten unter den reflektierten Elektronen. Das Verhältnis der Zahl aller reflektierten Elektronen zu der Zahl der ursprünglich durch das Netz  $N_1$  gegangenen steht in guter Übereinstimmung mit den auf der kinetischen Gastheorie begründeten Berechnungen. Dies bedeutet, daß beim Stoß gegen die Heliumatome alle Elektronen reflektiert werden. Der Energieverlust beim Stoß übersteigt nicht 1 Volt. Versuche mit Wasser-



stoff zeigten auch Reflexion, die aber mit einem größeren Energieverlust verbunden war. Durch diese Versuche ist die Existenz von elastischen Stößen in Edelgasen zum ersten Male bewiesen worden. Die Theorie von Townsend, die annahm, das Elektron verliere bei jedem Stoß seine ganze Energie, konnte nicht erklären, woher in Edelgasen die Entladung bei sehr kleinen Spannungen zwischen den Elektroden erfolgt und woher diese Spannung vom Gasdruck unabhängig ist. Es behält nämlich in diesen Gasen das Elektron beim Stoß den größeren Teil seiner Energie; es kann Energie aufspeichern und auf diese Weise eine Geschwindigkeit  $V_i$ , gleich dem Ionisationspotential, erreichen. In solchen Gasen muß, unabhängig vom Gasdruck, Ionisation erfolgen, wenn die Spannung zwischen den Elektroden dem Ionisationspotential gleich wird. Ramsay und Collie fanden schon 1896, daß in reinen Edelgasen sogar bei einem Druck von 5 Atm. Geisslerisches Leuchten auftritt. Die geringste Beimengung von einem elektrisch-negativen Gas ruft die Bildung von negativen Ionen (siehe § 1) hervor und macht die Stöße zu unelastischen. In der dritten Arbeit überprüften Franck und Hertz die Folgerungen, die sich aus der Vorstellung von einem elastischen Stoß ergeben, die wir eben erwähnten. Eine Beschreibung

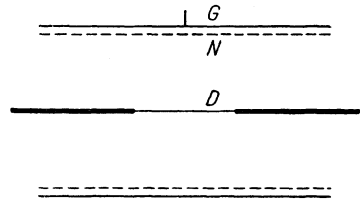
des Apparates bringen wir nicht, denn er zeigt wenig Neues. Die Versuche haben diese Folgerungen vollauf bestätigt. Es erwies sich, daß man den Stoß im Helium als völlig elastisch betrachten kann und daß in Wasserstoff beim Stoß ein merklicher, in Sauerstoff ein bedeutender Teil der Energie des Elektrons verloren geht. In der vierten Arbeit desselben Jahres 1913 untersuchten Franck und Hertz den Stromdurchgang in Helium und Neon bei  $V > V_i$ . Man hätte erwartet, daß bei  $V = V_i$  eine plötzliche Zunahme der Stromstärke erfolgen würde, denn es beginnt die Ionisation des Gases; bei  $V = 2 V_i$ ,  $V = 3 V_i$  muß die Stromstärke wiederum zunehmen, denn es werden zweifache und dreifache Ionisationen durch die Elektronen möglich. Beimengungen müssen die Differenz dieser Stromzunahmen vermindern. Jedoch waren sie in Helium gut nachweisbar, traten aber in Neon, das schwerer von Beimengungen zu befreien ist, wenig deutlich hervor.

1914 erschienen drei Arbeiten von J. Franck und G. Hertz und eine von Eva v. Bahr und J. Franck; letztere wollen wir vor allem betrachten. Ihr Ziel war die Untersuchung der Stöße von positiven Ionen. Als Quelle dieser Ionen diente ein glühender, mit Phosphor-Aluminiumsalz bedeckter Draht. Es zeigte sich, daß bei gleichen Geschwindigkeiten die positiven Ionen ein bedeutend geringeres Ionisationsvermögen besitzen, als die Elektronen. Jedoch gelang es nicht, den genauen Wert des Ionisationspotentials zu bestimmen. Mit Zunahme der Ionenzahl wurde die Geschwindigkeit, bei der die Ionisation merkbar wird, geringer. So gelang es, in Wasserstoff bereits bei  $V = 6$  Volt die Ionisation zu bemerken, während das Ionisationspotential des Wasserstoffs bei Elektronenstößen 11 Volt beträgt (siehe oben). Die Natur der bei diesen Versuchen beteiligten Ionen konnte nicht genau bestimmt werden. Man muß annehmen, daß bei einem Stoß seitens der positiven Ionen nicht nur die Energie ihrer Anfangsbewegung, sondern auch chemische Kräfte eine bestimmte Rolle spielen, indem sie der Ionisation der gestoßenen Atome Vorschub leisten. In demselben Jahre 1914 erschien eine Untersuchung von W. J. Pawloff, der unabhängig von Franck, Hertz und Eva v. Bahr fand, daß bei Elektronenstößen das Ionisationspotential für Wasserstoff 11 Volt und für Helium 20 Volt beträgt. Für positive Ionen erhielt er in Wasserstoff etwa 10 Volt, d. h. weniger als bei Elektronenstößen. In Verbindung mit der Hauptfrage untersuchte W. J. Pawloff die Emission von positiven Ionen durch heißes phosphorsaures Natrium in  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$  und He, die Verteilung der Geschwindigkeiten unter diesen Ionen sowie ihre Beeinflussung durch ein Magnetfeld.

In der ersten von den Arbeiten des Jahres 1914 unterwarfen Franck und Hertz die Frage nach der Abhängigkeit der Stromstärke im Gas, als einer Funktion der an die Elektroden gelegten Spannung, einer theoretischen Untersuchung. In der zweiten Arbeit befaßten sie sich mit

der Ionisation von Quecksilberdämpfen unter Einwirkung von Elektronenstößen. Der Apparat, dessen sie sich bedienen, ist in Fig. 49 schematisch dargestellt. Im Innern eines Glasgefäßes befindet sich ein Platindraht  $D$ , dessen Mittelteil dünner ist als der übrige und der mit elektrischem Strom zum Glühen gebracht werden kann.  $N$  ist das zylindrische Platinnetz,  $G$  ein zylindrisches Platinblech. Die Entfernung  $DN = 4$  cm,  $NG = 2$  mm;  $G$  steht durch ein empfindliches Galvanometer in Verbindung mit der Erde. Der Druck der Quecksilberdämpfe betrug 1 mm, was eine Temperatur von etwa 110 bis 115° erforderte. Zwischen  $D$  und  $N$  wirkte eine Spannung  $V_1$  und verlieh den Elektronen, die vom Glühdraht ausgeschleudert wurden, eine Beschleunigung; zwischen  $N$  und  $G$  befand sich eine verzögernde Spannung  $V_2$ . Bei unveränderter Spannung  $V_2$  wurde zwischen  $N$  und  $G$  die Abhängigkeit des Stromes im Galvanometer von der Beschleunigungsspannung  $V_1$  zwischen  $D$  und  $N$  untersucht. Es ist nicht schwer zu sagen, wie diese Abhängigkeit beschaffen sein muß, wenn man bedenkt, daß bei  $V < V_i$  der Stoß vollkommen elastisch sein muß, wovon sich Franck und Hertz durch Versuche überzeugt hatten. Solange  $V_1 < V_2$  ist, fließt im Galvanometer kein Strom; bei  $V_1 > V_2$  muß der Strom anwachsen, bis  $V_1 = V_i$  wird. In diesem Augenblick beginnen die Elektronen, die Quecksilberatome nahe dem Netz zu ionisieren. Da sie dabei ihre Geschwindigkeit einbüßen und die aus den Atomen befreiten Elektronen noch keine Beschleunigung erfuhren, so können sie nicht durch das Feld zwischen  $N$  und  $G$  gehen. Der Strom im Galvanometer muß auf Null sinken, sobald  $V_1$  nur etwas größer wird als  $V_2$ . Vergrößert man  $V_1$  noch mehr, so rückt die Stelle, wo die unelastischen Ionisationsstöße erfolgen, vom Netz  $N$  in Richtung auf  $D$  fort. Ist  $V_1$  größer geworden als  $V_i + V_2$ , so können die stoßenden und die neu entstandenen Elektronen das Feld  $V_2$  zwischen  $N$  und  $G$  überwinden, wodurch im Galvanometer wieder ein Strom auftritt, der so lange fließt, bis  $V_1 = 2V_i$  wird. Dann vollzieht sich in der Nähe des Netzes zum zweiten Male eine Ionisation, und der Strom wird gleich Null; er entsteht von neuem bei  $V_1 > 2V_i + V_2$ , verschwindet bei  $V_1 = 3V_2$ , entsteht bei  $V_1 > 3V_i + V_2$  usw. Die maximalen Stromstärken müssen anwachsen, denn bei jeder Ionisation nimmt die Gesamtzahl der Elektronen zu. Der Potentialabfall von 1,3 Volt längs dem Draht  $D$  und das Eindringen der positiven Ionen durch das Netz zum Galvanometer müssen die Form der Kurve, die die Stromstärke als Funktion von  $V_1$  zum Ausdruck bringt, etwas verzerren. Nichtsdestoweniger wurden Kurven erhalten, die scharf ausgebildete Maxima zeigten;

Fig. 49.

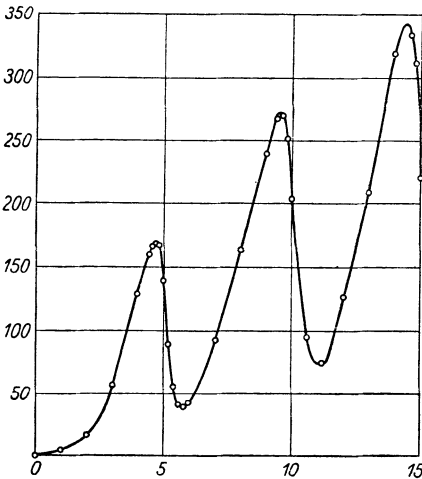


eine davon ist in Fig. 50 abgebildet. Die Entfernung zwischen den Maxima, die  $V_i$  gleich sein muß, schwankt bei allen Kurven zwischen 4,8 und 5,0 Volt, so daß man für das Ionisationspotential des Quecksilbers

$$V_i = 4,9 \text{ Volt} \dots \dots \dots (4)$$

erhält. Die richtige Zahl (10,3 Volt) ist weiter unten in (10) gegeben. Dieselbe Apparatur ergab für Helium weniger ausgeprägte Maxima,

Fig. 50.



denn für dieses fand man früher  $V_i = 20,5$  Volt, und es müssen daher Beimengungen mit einem kleineren  $V_i$  die Resultate stark beeinflussen; nichts destoweniger gab diese Methode die Zahl  $V_i = 21$  Volt, in Übereinstimmung mit den früheren Resultaten.

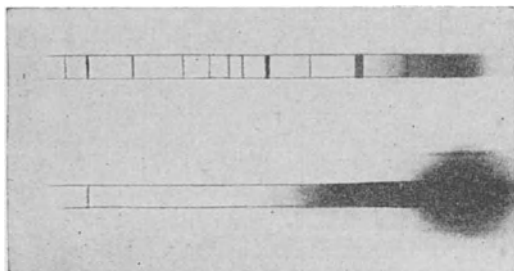
Ferner wenden sich Franck und Hertz in der gleichen Arbeit zur Quantentheorie (nicht aber zur Bohrschen Lehre). Sie zeigen, daß die ultraviolette Linie  $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ , die R. W. Wood in Quecksilberdämpfen entdeckte und mit dem Namen Resonanzlinie belegte, einem

Quantum  $h\nu$  entspricht, gleich der Energie  $eV$  des Elektrons, das durch eine Potentialdifferenz  $V = 4,84$  Volt, was der Zahl (4) sehr nahe steht, gegangen ist. Sie schließen daraus, daß die Entstehung von unelastischen Stößen bedeuten kann, daß die Energie eines gewissen Teiles der stoßenden Elektronen in einem Quantum Strahlungsenergie von der Wellenlänge  $\lambda = 2537 \text{ \AA}$  übergeht; gleichzeitig zweifeln sie aber nicht, daß der übrige Teil der Elektronen eine Ionisation der Quecksilberatome bewirkt (was aber nicht richtig ist!). In ihrer letzten Arbeit aus dem Jahre 1914 haben Franck und Hertz bewiesen, daß bei einem  $\nu$  nahe an 5 Volt die Quecksilberdämpfe tatsächlich einen Strahl  $\lambda = 2537 \text{ \AA}$  aussenden. Bei  $V = 4$  Volt fand sich noch keine Andeutung dieser Linie; bei  $V > 5$  Volt konnte sie bereits photographiert werden. Die Quecksilberdämpfe von  $150^\circ$ , der glühende Draht und das Netz, das durch das Galvanometer an Erde lag, befanden sich in einem Quarzgefäß. In Fig. 51 ist oben ein gewöhnliches Quecksilberspektrum abgebildet: unten — das Spektrum von Strahlen, die das Gefäß bei  $V = 8$  Volt aussendet. Rechts befindet sich das vom glühenden Draht herrührende sichtbare Spektrum

und weit von ihm links eine Quecksilberlinie, die mit der oberen Linie  $\lambda = 2537 \text{ \AA}$  genau zusammenfällt. Von den übrigen Linien des oberen Quecksilberspektrums ist auf dem unteren keine Spur zu finden. Franck und Hertz schließen hieraus, daß ein Stoß von Elektronen von einer Geschwindigkeit  $V_i$  entweder Ionisation oder ein Leuchten des betroffenen Gasteilchens bewirken kann. Im ersten Falle wird die Energie  $e V_i$  ( $e$  ist die Ladung des Elektrons) auf das Herausreißen des Elektrons verbraucht, im zweiten geht sie in ein Quantum Strahlungsenergie  $h\nu = e V_i$  über. Über einen tieferen Zusammenhang zwischen der Ionisation und dem Leuchten sprechen sie sich nicht aus.

Es bleibt uns übrig, noch eine theoretische Arbeit von Franck und Hertz zu erwähnen, die, wenn auch später gedruckt (1916), doch in engem Zusammenhang mit den Untersuchungen von 1913 und 1914 steht. In dieser Arbeit geben sie, gestützt auf die Resultate ihrer früheren

Fig. 51.



Untersuchungen, eine Erklärung für eine sonderbare Erscheinung, die beim Leuchten eines Gemisches von zwei verdünnten Gasen unter Einwirkung von elektrischen Entladungen auftritt. Diese Erscheinung besteht darin, daß das Spektrum des einen Bestandteils des Gemisches sehr intensiv hervortritt, während das Spektrum des anderen stark geschwächt erscheint oder überhaupt fortbleibt. So verschwindet z. B. das Spektrum der Edelgase fast völlig, wenn man ihnen auch nur ganz kleine Mengen Luft beimischt. In Gemischen von Helium und Argon lassen sich die geringsten Spuren von Argon nachweisen, die das Spektrum des Heliums bedeutend abschwächen. In einem Gemisch von Helium und Quecksilber erscheinen beide Spektren gleich intensiv, wenn auf 3 mm Helium  $10^{-3}$  Quecksilber kommen. In Stickstoff und in Edelgasen ergeben bereits die geringsten Spuren von alkalischen Metaldämpfen ein intensives Spektrum der letzteren. Es zeigt sich, daß in Gemischen stets derjenige Bestandteil intensive Strahlen aussendet, dessen „Ionisationspotential“ kleiner ist. In ihrer Abhandlung zeigen Franck und Hertz, daß die Theorie diese Erscheinung nicht nur von der qualitativen, sondern auch von der quantitativen Seite zu erklären vermag.

Betrachten wir die qualitative Seite und nehmen wir als Beispiel ein Gemisch von Helium und Quecksilberdämpfen; ihre Ionisationspotentiale betragen 20,5 Volt (He) und 4,9 Volt (Hg). Solange die Geschwindigkeit  $V$  des Elektrons (in Volt) kleiner ist als 4,9, sind alle Stöße elastisch und die Geschwindigkeit selbst nimmt zwischen den Stößen allmählich zu. Erreicht  $V$  den Wert 4,9, so beginnt (wie Franck und Hertz damals glaubten) die Ionisation des Quecksilbers. Damit eine Ionisation eines Heliumatoms erfolgt, muß das Elektron eine große Zahl von elastischen Zusammenstößen mit den Heliumatomen durchmachen und keine einzige mit den Quecksilberatomen, bis es sich eine Geschwindigkeit von 20,5 Volt angeeignet hat. Das Vorhandensein von Heliumatomen, die das Elektron zwingen, fortwährend die Bewegungsrichtung zu ändern, vergrößert die Wahrscheinlichkeit einer Begegnung mit einem Quecksilberatom, wobei sich die Geschwindigkeit des Elektrons verringert. Es ist klar, daß die Anwesenheit von Quecksilberatomen das Leuchten des Heliums stark abdämpft, während letzteres seinerseits das Leuchten des Quecksilbers unterstützt. Franck und Hertz haben diese Frage theoretisch untersucht. Es möge  $E$  die Spannung des Feldes sein, das den Elektronen eine Beschleunigung verleiht;  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  die mittleren Weglängen des Elektrons in den beiden Bestandteilen des Gemisches, wenn jeder Teil sich im betreffenden Raume allein befindet.  $V_1$  und  $V_2$  seien die „Ionisationspotentiale“ der beiden Gase, wobei  $V_2 > V_1$  sein möge. Ferner bedeute  $\alpha$  die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das Elektron eine Geschwindigkeit  $V_3$  erreicht, ohne mit einem Atom zusammenzustoßen, dessen Ionisationspotential  $V_1$  beträgt; es zeigt sich, daß  $\alpha$  durch die Formel

$$\alpha = e^{\frac{V_2^2 - V_1^2}{E^2 \lambda_1 \lambda_2}} \dots \dots \dots (5)$$

ausgedrückt wird. Sie zeigt, daß diese Wahrscheinlichkeit um so geringer ist, je größer die Differenz zwischen den Quadraten der Ionisationspotentiale der beiden Gase. Damit bestimmt sich auch die relative Intensität der beiden Spektren. Die gleiche Formel zeigt, daß die Wahrscheinlichkeit  $\alpha$  bei Erhöhung der Feldspannung  $E$  rasch anwächst. Dies bestätigt sich auch im Versuch. Das Spektrum des Heliums verschwindet, wenn diesem Gas Spuren von Metaldämpfen (Hg, K, Na, Rb, Cs) beigemischt werden, erscheint aber wieder bei Erhöhung der Feldspannung. Wir wiederholen nochmals, daß wir in diesem Paragraphen stets vom Ionisationspotential  $V_i$  gesprochen haben. In der Folge werden wir sehen, welche Korrektur hier eingeführt werden muß.

**§ 3. Weitere Forschungen.** Im vorhergegangenen Paragraphen haben wir die experimentellen Arbeiten von Franck und Hertz aus den Jahren 1913 und 1914 ausführlich besprochen; der Krieg unterbrach ihre

Forschungen. Im Laufe der folgenden Jahre kam die Bohrsche Theorie zur Blüte, und im Zusammenhang damit erschien seit 1917 eine sehr große Zahl von Arbeiten über die Frage der Wirkung eines von einem langsam bewegten Elektron geführten Stoßes auf Atome oder Moleküle von gasförmigen Stoffen. Die Zahl dieser bis jetzt erschienenen Arbeiten beträgt etwa hundert! In der Hauptsache sind sie von englischen und amerikanischen Forschern ausgeführt worden, und erst seit 1919 taucht wieder der Name von J. Franck und seinen Mitarbeitern sowie von G. Hertz auf. Besonders viele Arbeiten stammen von F. S. Goucher und B. Davis, Fr. Horton und Ann Davies, F. Mohler und P. Foote, sowie von deren Mitarbeitern. Es seien aber zuerst einige Arbeiten erwähnt, die noch vor der Zeit ausgeführt wurden, wo die neue Lehre vom Atombau begonnen hat, ihren Einfluß auf die weitere Bearbeitung des Problems der Elektronenstöße geltend zu machen.

F. H. Newman (1914) fand für Quecksilberdämpfe bei  $79^{\circ}$  (und einem Druck von 0,1 mm) ein Ionisationspotential von 5 Volt, was der Franckschen und Hertzschen Zahl 4,9 nahekommt. Darauf fand F. S. Goucher (1916) folgende Ionisationspotentiale: He 10,25 Volt,  $N_2$  7,4 Volt und Hg 4,9 Volt mit einem möglichen Fehler von  $\pm 0,1$  Volt. Außerdem fand er, daß bei  $V = 10$  Volt eine zweite Ionisation stattfindet. Wir werden später die Bedeutung dieses Resultats kennenlernen. N. Åkeson (1914) hat gezeigt, daß, wenn die Ionisation des Quecksilbers durch Elektronen bewirkt wird, deren Geschwindigkeit größer als das von Franck und Hertz gefundene Ionisationspotential ist, die Geschwindigkeit des Elektrons um 5 Volt abnimmt. In vielatomigen Gasen fand er Geschwindigkeitsverluste, die Quanten der ausgesandten Strahlungsenergie entsprechen.

Die weiteren Arbeiten sind immer mehr und mehr mit den Vorstellungen verknüpft, auf denen die Bohrsche Lehre von der Atomstruktur beruht. In § 1 belegten wir mit dem Namen Resonanzpotential  $V_r$  die Geschwindigkeit (in Volt ausgedrückt) des Elektrons, bei der ein von ihm geführter Stoß eines der äußeren Elektronen des Atoms von der Normalbahn auf die benachbarte hebt; bei der Rückkehr dieses Elektrons zur Normalbahn wird die erste Linie einer bestimmten Spektralserie ausgestrahlt. Beim Ionisationspotential  $V_i$  wird das Elektron aus dem Bereich des Atoms geschleudert. Setzt man

$$e V_i = h \nu_i \dots \dots \dots (6)$$

so muß  $\nu_i$  nur um ganz wenig größer sein als die Frequenz der Grenzlinie der gleichen Spektralserie. Jetzt können wir hinzufügen, daß in englischen Büchern noch der Ausdruck „Radiationspotential“ (radiation potential) benutzt wird, bei dem das Elektron von der Normalbahn auf



eine beliebige von den höher gelegenen möglichen Bahnen hinübergeworfen wird. Bezeichnen wir das Radiationspotential mit  $V_k$ , wo  $k$  die Ordnungszahl der Bahn ist, auf welche das Elektron gehoben wurde, wenn man die normale Bahn als die erste ( $k = 1$ ) annimmt. Es ist klar, daß das Resonanzpotential das erste von den Radiationspotentialen ist, d. h.

$$V_r = V_2 \dots \dots \dots (7)$$

und das Ionisationspotential das letzte ( $k = \infty$ ), d. h.

$$V_i = V_\infty \dots \dots \dots (8)$$

Die Bezeichnung „Radiationspotential“ soll zum Ausdruck bringen, daß ein Stoß von einem Elektron eine Aussendung von Strahlen (Radiation) zur Folge hat, wenn das Elektron zu seiner Normalbahn zurückkehrt. In deutschen Werken begegnet man auch der Bezeichnung „Anregungsspannung“ an Stelle von Radiationspotential. Damit wird unterstrichen, daß das Atom in erregten Zustand versetzt wird.

Indem wir zu experimentellen Arbeiten übergehen, müssen wir bemerken, daß schon 1914 H. Rau fand, daß in He- und Hg-Dämpfen die Linien der Spektralserien nacheinander auftreten, wenn man die Spannung in der Entladungsröhre allmählich erhöht. Diese Aufeinanderfolge entspricht vollkommen der Vergrößerung der Arbeit, die aufgewandt werden muß, um das Elektron auf immer höhere Bahnen zu heben. In derselben Folge erscheinen auch die verschiedenen Serien der Spektrallinien. J. C. Mc Lennan (1916) und seine Mitarbeiter J. P. Henderson, J. F. T. Young, A. Thomson u. a. untersuchten die Dämpfe von Cd, Zn, Mg, Ca, Sr, Ba usw. nach der Methode von Franck und Hertz (Hg), wobei für jedes Metall eine Resonanzlinie gefunden wurde, aus deren Wellenlänge  $\lambda$  das Resonanzpotential in Volt berechnet wurde. Wir bringen einige Beispiele:

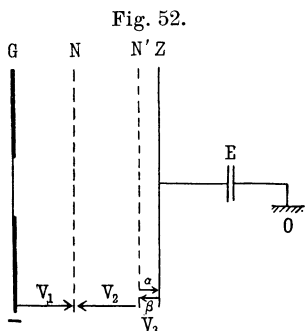
	$\lambda$	$V_r$ Volt
Hg . . . . .	2536,7	4,9
Zn . . . . .	3075,99	3,96
Cd . . . . .	3260,17	3,74

} . . . . . (9)

In § 2, bei Besprechung der Arbeit von Franck und Hertz, mußten wir uns an ihre Ideen halten und sprachen infolgedessen von einem Ionisationspotential  $V_i$ . Jetzt haben wir das Resonanzpotential  $V_r$  eingeführt, denn es ist klar, daß z. B. 4,9 Volt, siehe (4), nicht das Ionisationspotential  $V_i$  des Quecksilbers, sondern das Resonanzpotential  $V_r$ , oder, was dasselbe ist, das erste Radiationspotential  $V_2$  darstellt. Das Ionisationspotential  $V_i$  des Queck-



und auf die Platte  $Z$ , wodurch sie eine photoelektrische Wirkung ausüben, d. h. eine Emission von langsam bewegten Elektronen. Haben die Kräfte zwischen  $N'$  und  $Z$  die Richtung  $\beta$ , so werden diese Elektronen von  $Z$  vertrieben und auf  $Z$  erhält man positive Ladung. Wirken aber die Kräfte in Richtung  $\alpha$ , so werden die von  $Z$  ausgegangenen Elektronen zurückkehren und die auf  $N'$  entstandenen wandern nach  $Z$ , so daß man auf diesen eine negative Ladung erhält. Somit ändert sich bei Veränderung der Feldrichtung von  $V_3$  das Vorzeichen der Elektrisation in  $E$ . Jetzt nehmen wir an, daß zwischen  $N$  und  $N'$



eine Ionisation der Gasteilchen erfolgt, d. h. daß positive Ionen entstehen. Diese Ionen erfahren zwischen  $N$  und  $N'$  eine Beschleunigung; sind sie durch das Netz  $N'$  gegangen, so gelangen sie auf  $Z$ , ungeachtet der Richtung des Feldes  $V_3$ , denn  $V_3$  ist bedeutend kleiner als  $V_2$  und vermag die Elektronen nicht aufzuhalten, wenn wir die Richtung  $\alpha$  vor uns haben. Bei der Richtung  $\beta$  dagegen wird die Geschwindigkeit dieser Ionen nur noch größer. In diesem Falle ändert sich das Vorzeichen

in  $E$  bei Änderung der Feldrichtung  $V_3$  nicht. Auf diese Weise ist es möglich, die Erregung der Gasteilchen und ihre Ionisation auseinanderzuhalten. Bemerkt man zwischen der ersten Erregung, die dem Resonanzpotential entspricht, und der Ionisation noch scharf ausgeprägtes Wachsen der Elektrisation, so deutet dies auf weitere Erregungen, die dem Heben des Elektrons auf entferntere Bahnen entsprechen. Für Quecksilberdämpfe fanden Davis und Goucher die erste Erregung bei 4,9 Volt, die Ionisation bei 10,4 Volt und noch eine zweite Erregung bei 6,7 Volt. Die allgemeine Formel  $eV = h\nu$  ergibt  $\nu$  und darauf  $\lambda = 1849 \text{ \AA}$ , was genau der zweiten Linie der Spektralserie des Quecksilbers entspricht, in der  $\lambda = 2537 \text{ \AA}$  die erste und  $\lambda = 1188 \text{ \AA}$  die letzte Linie (siehe oben) ist. Die Bedeutung des Potentials 6,7 Volt wird in § 4 gezeigt werden.

Es ist damit erwiesen, daß man bei einer allmählichen Vergrößerung der Geschwindigkeit der stoßenden Elektronen drei Perioden zu unterscheiden hat, wenn man es mit einem Edelgas oder mit Metalldämpfen zu tun hat, d. h. mit Stoffen, die keine Elektronenaffinität besitzen. In der ersten Periode haben wir elastische Elektronenstöße, in der zweiten Erregungen des Atoms bei Radiationspotentialen  $V_k$ , wobei die erste Erregung bei dem Resonanzpotential  $V_r = V_2$  stattfindet. In der dritten Periode haben wir eine Ionisation der Atome bei  $V = V_i$ .

Wie es sich erweist, entsprechen das Resonanzpotential  $V_r = V_2$ , die weiteren Radiationspotentiale  $V_k$  ( $k = 3, 4, \dots$ ) und das Ionisationspotential  $V_i$  genau den Linien einer Spektralserie, deren Frequenzen nach der Formel  $eV = h\nu$  berechnet wurden. Man muß darin eine glänzende Bestätigung der Bohrschen Lehre des Atombaus erblicken.

K. T. Compton (1920) hat die erwähnte Methode abgeändert, indem er das Netz  $N'$  und die Platte  $Z$  (Fig. 52) so miteinander verband, daß man sie beide zusammen drehen und so dem Netz  $N$  bald das Netz  $N'$ , bald die Platte  $Z$  zuwenden konnte. Es zeigt sich, daß auch dies Verfahren die Möglichkeit gibt, die Erregung und die Ionisation der Gasatome auseinanderzuhalten. Es gibt noch andere Abarten der experimentellen Methode; wir wollen hier kurz die wichtigsten betrachten. Ziemlich zu gleicher Zeit begannen F. Horton und Ann Davies, J. Franck und P. Knipping (1919) und P. D. Foote und F. L. Mohler (1920) sich folgender Methode zu bedienen. Man hat, wie auch vorher, einen Glühdraht  $G$ , zwei Netze  $N$  und  $N'$  und eine durch das Galvanometer gerdete Platte  $Z$ . Das erste Netz ( $N$ ) befindet sich in der Nähe des Drahtes  $G$ , und zwischen ihnen wird ein die Elektronen beschleunigendes Feld  $v$  erzeugt. Zwischen den beiden Netzen  $N$  und  $N'$  ist gar kein Feld vorhanden, und in diesem Zwischenraum erfolgen die Zusammenstöße zwischen den Elektronen und den Gas- oder Dampfatomen. Zwischen dem zweiten Netz  $N'$  und der ihm nahen Platte  $Z$  befindet sich ein starkes Feld, das alle primären Elektronen zurücktreibt. Zwischen  $N$  und  $N'$  finden die Erregungen der Atome und die Emission der entsprechenden ultravioletten Strahlen statt, die auf  $Z$  fallen und einen photoelektrischen, mit dem Galvanometer meßbaren Strom erzeugen. Untersucht wird die Abhängigkeit des Stromes  $J$  von der Geschwindigkeit  $V$  der Elektronen. Diese Abhängigkeit wird nun graphisch dargestellt und man erhält dabei eine Kurve, die zuweilen eine große Zahl von gewöhnlich sehr scharfen Knicken aufweist. Ein jeder Knick deutet auf das Erscheinen einer neuen Strahlung, deren Wellenlänge nach der Formel  $eV = h\nu$  berechnet wird. Auf diese Weise ergibt eine Reihe von Radiationspotentialen eine Reihe von Spektrallinien des Versuchsstoffes. Der Vorzug dieser ausgezeichneten Methode der Spektralanalyse gegenüber den optischen besteht darin, daß ihr von seiten der abnehmenden Wellenlängen keine Grenze gesetzt ist. Sie vermag solche Quantenänderungen im Atom nachzuweisen, die in Emissions- und Absorptionsspektren nicht beobachtet werden können. Von den erzielten Resultaten wird später die Rede sein.

Zwecks Vervollständigung bemerken wir, daß J. J. Thomson und J. Langmuir, voneinander unabhängig, eine Methode ersonnen haben, bei der sie sich einer Elektronenröhre (Verstärker) mit einem Glühdraht

statt einer Kathode bedienten; in diese Röhre führten sie das Versuchsgas ein. In ihr wächst die Stromstärke proportional der  $\frac{3}{2}$ ten Potenz der Spannung; erfolgt aber die Ionisation des Gases, so steigt der Strom rascher an, als nach diesem Gesetz. Messungen des Ionisationspotentials haben die Schüler dieser Forscher, Found (1920), sowie Stead und Gossling (1920), durchgeführt.

Wir haben verschiedene Methoden der Messung des Resonanzpotentials  $V_r$ , der Radiationspotentiale  $V_k$  und des Ionisationspotentials  $V_i$  betrachtet. Bevor wir an eine Übersicht der erzielten Resultate herantreten, müssen wir uns mit einer Erscheinung befassen, die auf den ersten Blick sehr rätselhaft erscheint. In engem Zusammenhang mit den Bedingungen der Erregung und der Ionisation der Atome müssen offenbar die Bedingungen für eine kontinuierliche Entladung durch das Gas oder den Dampf in Gestalt eines Lichtbogens stehen. Es müßte scheinen, daß ein Bogen nur in dem Falle möglich sei, wenn die im Gas vorhandene Spannung gleich oder sogar größer ist, als sie zur Ionisation der Gasteilchen erforderlich ist. Ist die Spannung gleich dem Resonanzpotential, so erhält man, wie wir sahen (siehe Fig. 51), eine Strahlung, deren Spektrum aus einer einzigen Linie besteht. Alle Linien, wenn auch nur einer Spektralserie, können nur bei einer Ionisation des Gases erhalten werden, wenn die wirkende Spannung mindestens dem Ionisationspotential gleich ist. So mußte erwartet werden, daß in Quecksilberdämpfen ein Bogen nur bei einer Spannung auftreten kann, die nicht kleiner ist, als das Ionisationspotential  $V_i = 10,3$  Volt. Statt dessen zeigt es sich, daß ein solcher Bogen bei einer Spannung erzeugt werden kann, die 5 Volt nicht übersteigt. So fand Millikan (1917) unter Benutzung eines äußerst stark glühenden Drahtes als Elektronenquelle, daß der Bogen in Quecksilberdämpfen schon bei einer Spannung von 5 Volt auftritt. Sein Schüler T. C. Hebb fand, daß ein Bogen sogar bei einer Spannung von 3 Volt erhalten werden kann. Ein solches Resultat scheint unerklärlich, denn 3 Volt sind kleiner als das Resonanzpotential (4,9 Volt) und können daher nur elastische Stöße von Elektronen gegen Quecksilberatome ergeben. Wie es scheint, hat Hebb außer acht gelassen, daß die Elektronen den so stark erhitzten Draht mit einer Geschwindigkeit von mehr als 2 Volt verlassen, so daß bei einem Stoß ihre Geschwindigkeit dennoch 5 Volt beträgt, d. h. dem Resonanzpotential gleich ist. Doch steht außer Zweifel, daß ein Bogen in Quecksilberdämpfen bei einer Spannung von 5 Volt, gleich dem Resonanzpotential, entstehen kann, wobei ein Licht ausgestrahlt wird, dessen Spektrum nicht nur die eine, erste, Resonanzlinie enthält, sondern alle Linien, die dem betreffenden Stoff unter den gegebenen Bedingungen eigen sind; dies ist aber nur bei Ionisation der Atome möglich. K. J. Van der Bijl (1917) hat auf eine der möglichen Ursachen dieser seltsamen Erscheinung,

des sogenannten Niederspannungsbogens gewiesen. Wir hatten bis jetzt angenommen, das freie Elektron stoße auf ein Atom, das sich in neutralem Zustand befindet und daß es ein Elektron der äußeren Schale des Atoms von der normalen Bahn auf die benachbarte hebt, wenn seine Geschwindigkeit dem Resonanzpotential, d. h. 4,9 Volt im Falle der Quecksilberdämpfe, gleich ist. Es kann aber vorkommen, daß das bewegte Elektron auf ein Atom stößt, das bereits einen Stoß erlitt, d. h. sich in erregtem Zustand befindet. Dann wird das Elektron des Atoms auf eine der höher gelegenen Bahnen gehoben, sogar wenn die Geschwindigkeit des zweiten stoßenden Elektrons weniger als 4,9 Volt beträgt, denn die Arbeit des Hebens von der zweiten Bahn auf die dritte ist kleiner als die zum Heben von der ersten (normalen) auf die zweite erforderliche. Ein dritter Stoß kann das Elektron aus dem Bereich des Atoms schleudern, d. h. Ionisation bewirken. Es ist klar, daß als Resultat von solchen wiederholten Stößen alle möglichen Spektrallinien und sogar die Ionisation des Atoms erhalten werden können. Die Frage ist nur, wie groß die Wahrscheinlichkeit ist, daß ein bereits erregtes Atom einem neuen Stoß unterliegt. O. Stern und M. Volmer (1919) haben gezeigt, daß die Dauer des erregten Zustandes des Atoms von der Größenordnung  $10^{-8}$  Sekunden ist; somit müssen die Stöße sehr rasch aufeinander folgen. K. T. Compton (1917) findet, daß die Wahrscheinlichkeit, die Stöße könnten sich wiederholen, zu gering sei, als daß sie das Entstehen von niedervoltigen Bögen vollauf erklären könnte. Wir verweilen nicht bei den Arbeiten der vielen Forscher, die gezeigt haben, daß nicht nur in Quecksilberdämpfen, sondern auch in anderen Gasen (He, Ar, Gemische von Hg-Dämpfen mit K-, Na-, Cd-Dämpfen) die Ionisation bei einer Spannung erfolgt, die dem Resonanzpotential gleich ist, und daß ein Bogen, sobald er entstanden ist, sogar von geringeren Spannungen gespeist werden kann.

R. A. Millikan (1917) gab eine andere Erklärung für das Entstehen der Ionisation und des niedervoltigen Bogens bei einer Spannung gleich dem Resonanzpotential, das unmittelbar nur die Ausstrahlung der Resonanzlinie liefert. Diese Ausstrahlung kann eine photoelektrische Erscheinung in den umliegenden Atomen, d. h. deren Ionisation, bewirken. Außerdem vergrößert sie die Zahl der vom Felde beschleunigten Elektronen, wodurch die photoelektrische Erscheinung verstärkt wird: dies vergrößert wieder die Zahl der Elektronen usw. Es ist zu verstehen, daß ionisierte Atome, indem sie sich Elektronen zugesellen, die auf verschiedene Art von einer Bahn auf eine andere überspringen, alle Linien des Spektrums des betreffenden Stoffes ausstrahlen können. In dieser Theorie wird angenommen, daß die Resonanzlinie (2537 Å für Hg) die benachbarten Atome ionisieren kann, was, wie jetzt erwiesen, unmöglich ist, denn ein Quantum dieses Strahles reicht für

eine solche Ionisation nicht aus. Dennoch kann die Idee von der Rolle der photoelektrischen Wirkungen beibehalten werden. Diese Wirkungen unterstützen die Stöße der Elektronen und können die Ionisation des Atoms herbeiführen.

Es gibt noch eine Erklärungsart dieser seltsamen Erscheinung. Im Kap. 4, § 2, III wurde über den metastabilen Zustand des erregten Atoms gesprochen, wenn dem auf eine gewisse Bahn gehobenen Elektron alle Wege zur Rückkehr auf die normale Bahn verschlossen sind, denn die einen Wege sind auf Grund des Auswahlprinzips unmöglich, die anderen kommen nicht in Frage, weil sie mit einer Vergrößerung der Atomenergie verknüpft wären. In diesem Falle muß das Atom in seinem Zustand verbleiben, bis das Elektron auf eine höhere Bahn gehoben wird, von wo die Rückkehr zur normalen möglich ist. In jedem Falle verbleibt das Atom länger im metastabilen Zustand, als im gewöhnlichen erregten, und daher wird die Wahrscheinlichkeit des ionisierenden Elektronenstoßes größer. J. Franck und W. Grotrian (1921) haben gezeigt, daß bei der Begegnung eines Quecksilberatoms in metastabilem Zustand mit einem normalen Atom  $\text{Hg}_2$ -Moleküle entstehen können, die bei Kollision mit anderen normalen Atomen unter Aussendung eines Bandenspektrums zerfallen. Auch diese Erscheinung kann die Ionisation eines bereits durch einen Elektronenstoß erregten Atoms begünstigen.

Zum Schluß wollen wir auf eine sehr interessante theoretische Arbeit von O. Klein und S. Rosseland (1921) hinweisen. Gestützt auf thermodynamische Überlegungen, haben diese Forscher gezeigt, daß bei der Begegnung eines Elektrons mit einem erregten Atom nicht nur ein Verlust der Energie des Elektrons und eine Zunahme der Energie, d. h. des Erregungsgrades des Atoms erfolgen kann, sondern auch eine entgegengesetzte Erscheinung möglich ist. Dies besagt, daß bei einer solchen Begegnung das gehobene Elektron auf eine dem Atomkern näher gelegene oder sogar auf die normale Bahn übergehen kann, das bewegte Elektron aber die entsprechende Quantenenergie aufnimmt. Seine Geschwindigkeit wird zunehmen und eine solche Zunahme kann sich mehrere Male wiederholen, so daß es bei einer neuen Kollision imstande sein wird, ein erregtes oder sogar ein neutrales Atom zu ionisieren. Solche Stöße nennt man Stöße zweiter Art. J. Franck (1922) hat die Resultate von O. Klein und S. Rosseland auch auf die Erscheinungen der Fluoreszenz, auf photochemische Prozesse und auf Elektronenemission durch heiße Körper angewandt.

In diesem Paragraphen haben wir die hauptsächlichsten Methoden betrachtet, deren sich die Forscher zur Messung der Potentiale  $V_r$ ,  $V_k$  und  $V_i$ , die wir alle zusammen als kritische Potentiale bezeichnet haben, bedienten. Ferner sahen wir, daß die Ionisationspotentiale  $V_i$  von F. Franck und G. Hertz in Wirklichkeit Resonanzpotentiale  $V_r$

sind. Endlich lernten wir die Erscheinung der niedervoltigen Bögen kennen, d. h. die Ionisation bei einer Spannung gleich dem Resonanzpotential, sowie die verschiedenen Ursachen, deren Gesamteinfluß wahrscheinlich diese sonderbare Erscheinung hervorruft. In der Folge werden wir noch einigen experimentellen Methoden der Untersuchung der Erregung und der Ionisation von Atomen und Molekülen von gasförmigen Stoffen begegnen.

**§ 4. Resultate. Metalldämpfe und Edelgase.** In § 3 ist bereits erwähnt worden, daß die Mehrzahl der experimentellen Untersuchungen nach 1917 von F. S. Goucher und B.-Davis (letzterer heißt Bergen-Davis; in einigen Schriften wird irrtümlicherweise von drei Forschern gesprochen: Bergen, Davis und Goucher), Fr. Horton und Ann Davies (letztere wird öfters mit B.-Davis verwechselt), F. Mohler und P. Foote ausgeführt worden sind. Wir wollen getrennt die Metalldämpfe, Edelgase, zwei- und vielatomigen Gase und einige andere Stoffe betrachten.

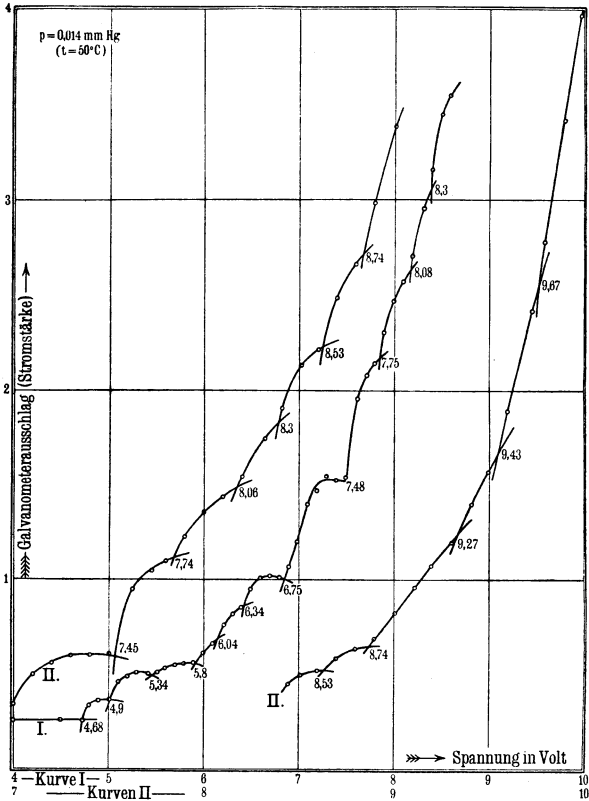
A. Metalldämpfe. Von Metallen wurden die Alkalien, die Erdalkalien sowie einige andere untersucht. Besonders oft befaßte man sich mit den Quecksilberdämpfen; mit ihnen wollen wir beginnen.

I. Das Quecksilber. Es wurde in § 3 bereits gesagt, daß B.-Davis und F. Goucher (1917) außer dem Resonanzpotential  $V_r$  und dem Ionisationspotential  $V_i$  bei 4,9 und 10,4 Volt noch ein Radiationspotential bei 6,7 Volt gefunden haben. Aus anderen Arbeiten erwähnen wir, daß A. L. Hughes und A. A. Dixon (1917)  $V_i = 10,2$  Volt und F. M. Bishop (1917) 10,27 Volt fanden. In demselben § 3 lernten wir eine Untersuchungsmethode kennen, die ungefähr zu gleicher Zeit verschiedene Forscher, darunter J. Franck und P. Knipping, erdacht haben. Bei dieser Methode erhält man, graphisch dargestellt, die Abhängigkeit der im Galvanometer gemessenen Stromstärke von der wirkenden Potentialdifferenz. Die Kurve, welche diese Abhängigkeit zum Ausdruck bringt, hat eine Reihe von Knicken, die eben den gesuchten kritischen Potentialen  $V_e$ ,  $V_k$  und  $V_i$  entsprechen. Nach dieser Methode haben J. Franck und E. Einsporn (1920) eine Untersuchung der Quecksilberdämpfe bei verschiedenen Drucken ausgeführt. In Fig. 53 ist eine der von ihnen gewonnenen Kurven dargestellt. Die Ordinaten drücken die Stromstärke aus; auf den Abszissen (Spannungen) gibt es zwei Skalen. Von ihnen entspricht die obere von 4 bis 10 Volt der mittleren Kurve I; die untere — von 7 bis 10 Volt — den beiden äußeren Kurven II, die zum Teil eine Fortsetzung, zum Teil eine Wiederholung der mittleren Kurve darstellen. Der Bequemlichkeit halber sind bei allen Knicken die entsprechenden Abszissenwerte, d. h. die Potentiale  $V$ , oder, was dasselbe ist, die Geschwindigkeiten der Elektronen, vermerkt.



Nach der Formel  $eV = h\nu$  können die Frequenzen  $\nu$ , und darauf die Wellenlängen  $\lambda$  der Strahlen berechnet werden, die bei der Rückkehr des gehobenen Elektrons auf die normale Bahn ausgesandt werden. Die Autoren haben bezüglich der Geschwindigkeit, mit der die Elektronen aus dem glühenden Draht hervorkommen, eine Korrektur eingeführt.

Fig. 53.



Um die Lage der auf so indirektem Wege beobachteten Strahlen  $\lambda$  in den uns bekannten Spektralserien des Quecksilbers verstehen zu können, ist es erforderlich, diese letzteren hier anzugeben; wir halten uns dabei an die Bezeichnungen von Paschen. Das Quecksilber besitzt ein System von Triplets, von denen die erste und zweite Nebenserie sowie die Triplettserie von Bergmann (siehe Kap. 5, § 1 und § 2) bekannt sind. Von der Haupttriplettserie, die man beim Fallen des Elektrons auf die Normalbahn in nicht erregten Atom erhält, ist nur die Serie des Mittelgliedes des Triplets bekannt. Da Paschen die Normalbahn mit 1,5 S (und nicht mit 1 S) bezeichnet, so ist die Formel für diese Serie offenbar

$1,5 S - m p_2$ , wo  $p_2$  das mittlere der drei Symbole  $p_1, p_2, p_3$  des Triplettts ist. Die erste Linie dieser mittleren Serie ist eben die Resonanzlinie  $2536,7 \text{ \AA}$ , der das Potential  $V_r$  und eine Geschwindigkeit von  $4,9 \text{ Volt}$  des stoßenden Elektrons entsprechen; die Grenzlinie  $1,5 S$  dieser Serie mit einer Wellenlänge von  $1188 \text{ \AA}$  entspricht dem Ionisationspotential  $V_i$  (und einer Elektronengeschwindigkeit) von  $10,3 \text{ Volt}$ . Außer der Triplettserie existiert noch ein Seriensystem von Einzellinien mit der Hauptserie  $1,5 S - m P$ . Ihre erste Linie  $\lambda = 1849 \text{ \AA}$  ist bekannt und entspricht einem Potential von  $6,7 \text{ Volt}$ , das zum erstenmal von B. Davis und F. S. Goucher (siehe § 3) gemessen wurde und als erste in der Serie auch als Resonanzlinie bezeichnet werden muß. Die Grenze dieser Serie von Einzellinien liegt natürlich auch bei  $1,5 S$ , d. h. bei  $\lambda = 1188 \text{ \AA}$ , was einem Ionisationspotential  $V_i = 10,3 \text{ Volt}$  entspricht. Hertz und Einsporn glauben, daß alle von ihnen beobachteten kritischen Potentiale nur Linien von solchen Serien entsprechen können, deren Grenze  $1,5 S$  ist; dies bedeutet, daß alle Elektronenstöße nur auf neutrale Atome wirken können, denn die Dauer des erregten Zustandes ( $10^{-8} \text{ sek}$ ) ist zu klein, als daß die Wahrscheinlichkeit eines zweiten Stoßes in Betracht gezogen werden könnte. Offenbar halten sie alles, was in § 3 über die sekundären Erregungen gesagt wurde, als für ihre Versuchsbedingungen unanwendbar. Von 18 kritischen Potentialen, die sie fanden, konnten sie für 13 die Serienformel der entsprechenden Linie angeben.

Es fanden sich Linien von bereits bekannten Serien  $1,5 S - m P$  und  $1,5 S - m p_2$ ; außerdem wurden aber zweifellos auch die ersten Linien der Serien  $1,5 S - m p_1$  und  $1,5 S - m p_3$  sicher nachgewiesen, die bis jetzt optisch unbekannt sind. Wir bringen eine Tabelle für die erwähnte Reihe der kritischen Potentiale. In der ersten Rubrik steht die Nummer der Linien, wenn man alle 18 nimmt; in der zweiten ist das beobachtete kritische Potential  $V$  in Volt angegeben; in der dritten befinden sich (in Ångström) die Wellenlängen der Strahlen, die, im Besitz einer bestimmten Serienformel, wahrscheinlich dem Potential  $V$  entsprechen; in der vierten findet man die Wellenzahl, in der fünften die gewählte Serienformel und in der sechsten das nach dem gewählten  $\lambda$  berechnete kritische Potential. Ein Vergleich zwischen der zweiten und der fünften Rubrik zeigt, inwieweit die Serienlinien, die den beobachteten kritischen Potentialen entsprechen müssen, richtig gewählt wurden.

In einigen Fällen sind zwei Linien von verschiedenen Serien einander so nahe, daß es unmöglich ist, sie nach der beschriebenen Methode zu trennen. Diese Linien, sowie diejenigen, die der Serienformel nicht genügen, führen wir in der Tabelle nicht an.

Nr.	$V$ beobachtet	$\lambda$ Å	Wellenzahl	Serienformel	$V$ berechnet
1	4,68	2656,5	37 643,25	$1,5 S - 2 p_3$	4,66
2	4,9	2536,7	39 410,44	$1,5 S - 2 p_2$	4,86
4	5,47	2270,6	44 040,75	$1,5 S - 2 p_1$	5,43
5	5,76	2150	46 533,53	$2 p_3$	5,73
8	6,73	1849,6	54 064,48	$1,5 S - 2 P$	6,67
11	7,73	1603,93	62 347,46	$1,5 S - 1,5 s$	7,69
13	8,64	1435,61	69 657,8	$1,5 S - 3 p_2$	8,58
17	9,79	1268,9	78 809,9	$1,5 S - 4 P$	9,73
18	10,38	1187,88	84 176,78	$1,5 S$	10,39

Das Potential Nr. 5 entspricht einem Übergang des Elektrons vom Niveau  $2 p_3$  aus dem Bereich des Atoms. Sein Erscheinen erklärt sich folgendermaßen: die Übergänge Nr. 1 von 4,68 Volt und Nr. 4 von 5,47 Volt entsprechen ganz genau den Linien  $1,5 S - 2 p_3$  und  $1,5 S - 2 p_1$ , die optisch weder in Emissions- noch in Absorptionsspektren beobachtet werden, denn sie werden vom Auswahlprinzip nicht zugelassen. Jedoch wissen wir, daß dieses Prinzip in starken elektrischen Feldern außer Kraft tritt.

Ein solches Feld entsteht aber, wenn das stoßende Elektron dem Atom nahe kommt, von dem eines seiner Elektronen dabei von der Normalbahn  $1,5 S$  auf eine der Bahnen  $2 p_3$  oder  $2 p_1$  gehoben wird. Auf die Bahn  $1,5 S$  kann es jedoch nicht mehr zurückkehren; wo soll es nun bleiben? Eine Antwort gibt der beobachtete Sprung Nr. 5 von 5,76 Volt, der der Differenz der Sprünge Nr. 18 (10,39 Volt) von  $1,5 S$  aus dem Bereich des Atoms und Nr. 1 (4,66 Volt) von  $1,5 S$  auf die Bahn  $2 p_3$  sehr nahe steht, denn es ist  $10,39 - 4,66 = 5,73$  Volt. Das von  $1,5 S$  auf  $2 p_3$  gehobene Elektron wird bei einem neuen Stoß seitens eines Elektrons mit der Geschwindigkeit 5,73 Volt aus dem Bereich des Atoms geschleudert.

II. Elemente der zweiten Gruppe. Es ist ganz natürlich, wenn man sich nach dem Quecksilber den Erdalkalien zuwendet. Man kann erwarten, daß für sie, wie für das Quecksilber, nach der Formel  $eV = h\nu$  das Resonanzpotential  $V_r$  aus der Wellenlänge der ersten Linie der Spektralserien  $1,5 S - m p_2$  und  $1,5 S - m P$  bestimmt wird, das Ionisationspotential  $V_i$  aber aus der Wellenlänge  $1,5 S$  des Grenzstrahls dieser Serie. Wir wollen daran erinnern, daß viele Autoren sich nicht an die Bezeichnungen von Paschen halten und statt  $1,5 S$  stets  $1 S$  schreiben. Ist die obige Voraussetzung richtig, so kann man nach der erwähnten Formel, wenn die Serienlinien bekannt sind,  $V_r$  und  $V_i$  berechnen.

Für Magnium erhält man  $V_r = 4,33$  Volt bei  $\lambda = 2853,00 \text{ \AA}$ ; Mac Lennan fand die erste Erregung bei Elektronenstößen in der Nähe von  $V = 5$  Volt. Die Berechnung ergibt:

	$1,5 S (\lambda_\infty)$ Å	$V_i$ Volt
Ba . . . . .	2408,0	5,19
Sr . . . . .	2177,5	5,67
Ca . . . . .	2028,2	6,12

Für Ba und Sr sind keine Untersuchungen ausgeführt worden. Für Mg, Ca, Zn und Cd gibt es Arbeiten von P. Foote und seinen Mitarbeitern F. Mohler, W. Meggers, J. Tate und Stimson. In folgender Tabelle bringen wir ihre Resultate.

	Resonanzpotential $V_r$		$1,5 S - 2 p_2$ $1,5 S - 2 P$ Å	Ionisationspotential $V_i$		Serien­grenze $1,5 S$ Å
	beobachtet	berechnet		beobachtet	berechnet	
Mg . . . . .	2,65 4,42	2,7 4,33	4572,65 2853,00	7,75 7,61	7,61	1621,7
Ca . . . . .	1,90 2,85	1,88 2,92	6574,50 4227,9	6,01 6,09	6,09	2027,56
Zn . . . . .	4,18 5,65	4,01 5,77	3076,88 2139,33	9,4 9,35	9,35	1319,98
Cd . . . . .	3,95 5,35	3,78 5,39	3262,09 2288,79	8,96 8,95	8,95	1378,69

III. Alkalien. Für Lithium hat man keine Messungen; die Berechnung ergibt ein  $V_r = 1,84$  Volt,  $V_i = 5,36$  Volt, entsprechend  $\lambda = 6707,8 \text{ \AA}$  und  $\lambda = 2299,7 \text{ \AA}$ . Für Na, K, Rb und Cs haben wir Beobachtungen von P. Foote und seinen Mitarbeitern F. Mohler, J. Tate und Rognley. Ihre Resultate sind:

	Resonanzpotential $V_r$		$1,5 S - 2 p_j$ $j = 1$ Å	Ionisationspotential $V_r$		Serien­grenze $1,5 S$ Å
	beobachtet	berechnet		beobachtet	berechnet	
Na . . . . .	2,13	2,092 2,094	5895,94 5889,97	5,13	5,11	2412,13
K . . . . .	1,55	1,602 1,609	7699,01 7664,04	4,1	4,32	2856,7
Rb . . . . .	1,6	1,55 1,58	7947,6 7800,3	4,1	4,15	2968,4
Cs . . . . .	1,48	1,38 1,45	8943,5 8521,1	3,9	3,87	3184,3

In der Formel  $1,5S - 2p_j$  ist der Index  $j = 1$  und  $2$ , entsprechend den Dubletts, aus denen diese Spektralserie besteht; für Na haben wir die Linien  $D_1$  und  $D_2$ . Diese, sowie die Linien der Dubletts K und Rb stehen einander zu nahe, als daß man sie durch Beobachtung der zwei entsprechenden Resonanzpotentiale trennen könnte. Für Cs ist das Dublett bereits so weit auseinandergerückt, daß eine Trennung möglich erscheint, doch haben Foote, Rognley und Mohler (1919) nur die eine Größe  $V_r = 1,48$  beobachtet, die vermutlich dem berechneten  $V_r = 1,45$  entspricht.

IV. Thallium und Blei. Foote und Mohler haben das Resonanzpotential  $V_r$  und das Ionisationspotential  $V_i$  für Thallium (dritte Gruppe der Elemente) und Foote, Mohler und Stimson für Blei (vierte Gruppe) bestimmt. Die Spektren dieser Metalle sind noch nicht so weit erforscht, daß man die entsprechenden Serienformeln angeben könnte. Ihr Resultat ist folgendes:

	$V_r$ Volt	$V_i$ Volt
Tl . . . . .	1,07	7,3
Pb . . . . .	1,26	7,93

B. Edelgase. Von ihnen ist am häufigsten das Helium untersucht worden.

I. Helium. Die Frage nach den kritischen Potentialen des Heliums erscheint ungemein kompliziert und wir können uns nicht auf eine ausführliche Betrachtung der erzielten Resultate und ihre theoretische Erklärung einlassen. Die Ursache der großen Schwierigkeiten ist folgende. Wir wissen, daß das Heliumspektrum aus zwei gewissermaßen einander überlagernden Spektren besteht. Das erste von ihnen wird dem Parhelium, das zweite dem Orthohelium zugeschrieben. Es wird angenommen, daß diese zwei Abarten des Heliumatoms sich durch die Lage der Bahnen der zwei Elektronen unterscheiden. Im Parhelium bilden die Bahnebenen einen Winkel, der, wie einige Forscher annehmen,  $120^\circ$  beträgt. Im Orthohelium liegen beide Bahnen in einer Ebene; sie sind „komplanar“. Jedes der beiden Spektren besitzt seine Serien und seine Kombinationslinien. Doch gibt es keinerlei Kombinationslinien zwischen den Serien des Par- und des Orthoheliums. Dies ist auch leicht zu verstehen, denn offenbar kann von einem Übergang des Elektrons von einer der möglichen Bahnen des Parheliums auf eine der möglichen Bahnen des Orthoheliums, oder umgekehrt, nicht die Rede sein. Die Terme des Parheliums werden mit großen Buchstaben ( $1S$ ,  $2S$  usw.), die des Orthoheliums mit kleinen ( $1s$ ,  $2s$  ...) bezeichnet. Das Orthohelium besitzt keinen Term  $1s$ ; die Formel der Hauptserie des

Orthoheliums ist von der Gestalt  $2s - mp$ . Für das Parhelium ist  $1S$  die stabile Grundbahn; für Orthohelium ist  $2s$  die Grundbahn, doch ist die Lage des Elektrons auf dieser metastabil. Zurzeit existiert kein Modell für das Heliumatom, das man als annehmbar und den Versuchsdaten nicht widersprechend bezeichnen könnte. In der Tat werden wir sehen, daß das Ionisationspotential  $V_i$  des Heliums

$$V_i = 24,5 \text{ Volt} \dots\dots\dots (12)$$

beträgt.

Dabei ergibt aber, wie Sommerfeld (A. u. S., 4. Aufl., S. 521, 1924) zeigt, das ursprüngliche Modell von Bohr (zwei Elektronen auf einer Kreisbahn, einander diametral gegenüber) ein  $V_i = 28,75$  Volt; das oben beschriebene Modell des Parheliums ergibt ein  $V_i = 20,7$  Volt. Der wahre Wert (12) liegt somit etwa in der Mitte. Darin ist wohl die Ursache zu suchen, daß Sommerfeld sein neues Modell in Vorschlag brachte, von dem in Kap. 4, § 2, IV die Rede war. Es muß noch folgender Umstand berücksichtigt werden. Die Werte für das Ionisationspotential des Heliums, die Franck und Knipping (1919) sowie Horton und seine Mitarbeiterinnen Ann Davies und Doris Bailey (1920) fanden, ergeben im Mittel etwa  $V_i = 25,3$  Volt. Jedoch hat 1922 J. Franck einen Fehler in der Berechnung einer Korrektur gefunden und infolgedessen müssen alle ermittelten kritischen Potentiale des Heliums um etwa 0,7 Volt herabgesetzt werden. Wir bringen in der Folge natürlich stets die korrigierten Größen, wie es alle Autoren nach 1922 (Sommerfeld, Gerlach usw.) tun. Es können aber dem Leser die Differenzen zwischen den Zahlen, die man in einer Reihe von Büchern und Artikeln vor und nach Erscheinen der Franckschen Abhandlung (1922) findet, Schwierigkeiten bereiten.

Außer dem Ionisationspotential von 24,5 Volt spielt beim Helium die wichtigste Rolle ein anderes kritisches Potential  $V_t$ , das F. Horton und Ann Davies gleich 20,4 Volt (nicht korrigiert!), Franck und Knipping dagegen gleich 20,45 Volt fanden. Es zeigt sich, daß es nach der Korrektur

$$V_t = 19,75 \text{ Volt} \dots\dots\dots (13)$$

beträgt.

Es muß als Transformationspotential (daher der Index  $t$ ) bezeichnet werden. Es entspricht einer Umwandlung des gewöhnlichen Heliums, das Parhelium sein muß, in Orthohelium. Das Elektron, das sich auf der Grundbahn  $1S$  (Bezeichnung von Sommerfeld) befindet, wird beim Stoß des Elektrons auf die  $2s$ -Bahn des Orthoheliums hinübergeworfen. Dieser Vorgang ist unter anderen Umständen unmöglich. Das Elektron, das so auf die  $2s$ -Bahn gelangt ist, kann auf die  $1S$ -Bahn nicht zurückkehren, außer auf Umwegen: weitere Stöße oder andere Ursachen müssen es aus dem Bereich des Orthoheliumatoms schleudern,

wonach es auf den Stufen des Parheliumatoms zur  $1 S$ -Bahn zurückkehren kann. Somit kann ein vom Potential  $V_i = 19,75$  Volt hervorgerufener Übergang  $1 S - 2 s$  keine Strahlung im Gefolge haben. Das Elektron befindet sich auf der  $2 s$ -Bahn des Orthoheliums in metastabilem Zustand und damit ist erklärt, woher wir die  $2 s$ -Bahn als metastabil bezeichnet haben. Wie wir sehen, liegt die  $2 s$ -Grundbahn des Orthoheliums um  $19,75$  Volt höher als die  $1 S$ -Grundbahn des Parheliums; die Grenze des einen und des anderen Atoms liegt um  $24,5$  Volt höher als diese  $1 S$ -Bahn. Die Differenz  $24,5 - 19,75 = 4,75$  Volt ist genau gleich der Grenze der Hauptserie des Orthoheliums, d. h. der Linie  $2 s (2 s - m p$  bei  $m = \infty)$ . Wir sahen in Kap. 8, § 1, daß Lyman das ultraviolette Spektrum erweitert hat. Unter anderem entdeckte er die Linien  $584,4 \text{ \AA}$ ,  $537,1 \text{ \AA}$ ,  $522,3 \text{ \AA}$  und  $515,7 \text{ \AA}$ , die zweifellos der Hauptserie  $1 S - m P$  des Heliums (Parheliums) angehören; außerdem findet er eine schwache Linie  $600,5 \text{ \AA}$ , läßt aber die Frage nach ihrer Zugehörigkeit offen. Lyman verglich die von ihm gefundenen Wellenlängen der vier Linien mit den in Volt ausgedrückten Elektronengeschwindigkeiten, bei denen die Kurvenknicke (siehe oben) gefunden wurden, d. h. mit den ermittelten kritischen Potentialen. Er fand, daß die Übereinstimmung vollkommen wäre, wenn man diese Potentiale alle um etwa  $0,8$  Volt herabsetzen würde. Wie wir sahen, ist gerade eine solche Korrektur von J. Franck (1922) eingeführt worden. Was aber das kritische Potential von  $19,75$  Volt anbelangt, so sagt Lyman, daß er für dieses keine entsprechende Spektrallinie finden kann. Das ist zu verstehen, denn, wie gesagt, entspricht dieses Potential einem Übergang  $1 S - 2 s$ , auf dem keine Ausstrahlung erfolgen kann. Jetzt erst bringen wir die (korrigierten) Resultate der Messungen. In der ersten Rubrik stehen die Wellenlängen der von Lyman entdeckten Linien, in der zweiten die Serienbezeichnungen (nach Sommerfeld) dieser Linien, in der dritten die Potentiale, die durch Addition zur Zahl  $19,75$  Volt der auf Grund der Serienformeln gefundenen Größen berechnet wurden. Endlich befinden sich in der vierten Rubrik die kritischen Potentiale,

Wellenlängen nach Lyman $\text{\AA}$	Serienformel	Krit. Potentiale berechnet	Krit. Potentiale beobachtet	
—	$1 S - 2 s$	19,75	19,75	} Transformations- potentiale
600,5	$1 S - 2 S$	20,55	20,55	
584,4	$1 S - 2 P$	21,12	21,2	
537,1	$1 S - 3 P$	22,97	22,9	
522,3	$1 S - 4 P$	23,62	—	
515,7	$1 S - 5 P$	23,92	—	
(502) berechnet	$1 S$	24,5	24,6	Ionisationspotential

die von Franck und Knipping experimentell ermittelt wurden und die sich von den von F. Horton und Ann Davies (nach Subtraktion von 0,7 Volt) gefundenen nur sehr wenig unterscheiden.

Die Übereinstimmung ist in der Tat eine vollkommene. Dem Transformationspotential von 19,75 Volt entspricht keine Linie im Lyman'schen Spektrum, denn ein Übergang  $2s \rightarrow 1S$  ist zweifellos unmöglich. Auch das zweite Potential von 20,55 Volt ist von Interesse; es trägt das Elektron von  $1S$  auf  $2S$ , wo sein Zustand gleichfalls metastabil ist, denn ein Rückübergang  $2S \rightarrow 1S$  ist nach dem Auswahlprinzip untersagt. Doch ist dies Verbot nicht ein unbedingtes, und unter gewissen Bedingungen (elektrisches Feld) kann ein Übergang doch erfolgen. Damit erklärt sich das schwache Hervortreten der von Lyman beobachteten Linie  $600,5 \text{ \AA}$ . Viel öfter wird das durch den Stoß auf die gewaltige Höhe (20,55 Volt) von  $1S$  auf  $2S$  gehobene Elektron durch einen neuen Stoß oder durch eine andere Ursache auf das Niveau  $2P$  gebracht, von wo es ihm freisteht, auf das Niveau  $1S$  (Linie  $584,4 \text{ \AA}$ ) zu fallen.

Die Rolle der Resonanzlinie spielt die Linie  $2s - 2p$ , für die  $\lambda = 10830 \text{ \AA}$  (etwa  $1 \mu$ ) ist, denn für das auf die Bahn  $2p$  gehobene Elektron gibt es nur den einen Rückweg  $2p \rightarrow 2s$ . Dies wird durch die Beobachtungen von Paschen (1914) bestätigt; er fand, daß bei einer Beleuchtung des Heliums mit Strahlen von  $\lambda = 1 \mu$  volle Resonanz erfolgt, d. h. die ganze Energie wird vom Helium von neuem ausgestrahlt. Die analoge Linie  $2S - 2P$  ist keine Resonanzlinie, denn das Elektron kann von der Bahn  $2P$  auf eine beliebige der Bahnen  $1S$  oder  $2S$  übergehen. Entsprechend fand Paschen, daß bei einer Beleuchtung des Heliums mit Strahlen  $\lambda = 2 \mu$  nur ein Teil der Energie mit der Wellenlänge  $\lambda = 2 \mu$  ausgestrahlt wird.

Den ersten unelastischen Stoß im Helium bei 19,75 Volt (korrigiert) fanden auch W. J. Pawloff (1914), C. B. Bazzoni (1916), J. M. Benade (1917) und G. Déjardin. Um dem ionisierten Helium  $\text{He}^+$  ein zweites Elektron zu entreißen, ist eine Arbeit erforderlich, die viermal größer ist, als die beim Losreißen des Elektrons vom Wasserstoffatom geleistete. Letztere beträgt, wie wir sehen werden, 13,5 Volt. Somit erhält man

$$24,5 + 4 \cdot 13,5 = 78,5 \text{ Volt.}$$

Ein Elektron, das eine Geschwindigkeit von 78,5 Volt besitzt, kann auf einmal eine zweifache Ionisation des Heliums bewirken. Beobachtungen von Franck und Knipping, sowie von F. Horton (1920) haben in der Tat ein kritisches Potential bei 79 Volt nachgewiesen.

II. Neon, Argon, Krypton und Xenon. J. Franck und G. Hertz fanden das kritische Potential des Neons bei 16, des Argons



bei 12 Volt. Indem J. Franck seine Messungen denen anderer Forscher, Horton und A. Davies, sowie Rentschler, gegenüberstellt, gibt er für Neon folgende Tabelle:

Erregungen Volt	Ionisations- potentiale Volt	
16	—	Franck und Hertz
17,8	22,8	Horton und Davies
—	21	Rentschler

Genauere Resultate ergab eine neue, nach einer vervollkommeneten Methode ausgeführte Arbeit von G. Hertz (1923). Das Auftreten von unelastischen Stößen wurde durch das Erscheinen von Elektronen, deren Geschwindigkeit gleich Null war, bestimmt. Seine Resultate sind folgende:

	Erregungen Volt	Ionisations- potentiale Volt
Neon . . . . . {	16,65	21,5
	18,45	
Argon . . . . . {	11,55	15,3
	13,0	
	14,0	

Wie wir gesehen haben, ist das Spektrum des Neons von Paschen in Serien zergliedert worden. G. Hertz beweist, daß die Erregung bei 16,65 Volt einer Gruppe von vier Linien der Type  $1s - 2s$  entspricht und die Erregung bei 18,45 Volt einer Gruppe von der Type  $1s - 2p$ . Sehr interessant ist folgende Erscheinung, die Hertz beobachten konnte. Er untersuchte ein Spektrum, das vom Neon unter Einwirkung von Stößen von Elektronen, die sich mit einer nach Möglichkeit konstanten Geschwindigkeit bewegen, ausgesandt wird. Er konnte es erreichen, daß bei einem bestimmten Wert dieser Geschwindigkeit rote Linien von 6402 und 6143 Å und einige schwächere rote Linien von der Type  $2s - 2p$  auftraten, doch die gelbe Linie 5852 Å, die unter normalen Bedingungen im Neonspektrum am hellsten ist, fehlte. Bei einer Erhöhung der Elektronengeschwindigkeit um einige zehntel Volt trat die gelbe Linie hell hervor. Die Berechnung zeigt, daß zur Erregung der gelben Linie nur 0,4 Volt mehr erforderlich sind, als zur Erregung der zwei roten Linien. Für Argon ist ein Vergleich mit dem Spektrum noch nicht möglich. Im Jahre 1924 erschien eine neue Arbeit von G. Hertz, in der Aufnahmen von Spektren, erregt durch Elektronenstöße bei verschiedenen, streng bestimmten Geschwindigkeiten, gebracht wurden. Für

Hg betragen die Geschwindigkeiten 8,7 und 9,7 Volt, für He 23,6 und 24,4 Volt, für Neon 18,7—18,9—19,2—19,6 und 20,0 Volt. Äußerst interessant ist das allmähliche Wachsen der Zahl der Linien, auch wenn die Geschwindigkeit nur um 0,2 Volt erhöht wurde.

Krypton und Xenon sind zuerst von H. Sponer (1923) untersucht worden. Sie fand für Krypton Erregungen bei 8,4 und 9,6 Volt und ein Ionisationspotential zwischen 12 und 13 Volt; für Xenon Erregungen bei 8,0 und 8,8 Volt und das Ionisationspotential zwischen 11 und 12 Volt.

Ende 1924 erschien ein vorläufiger Bericht von G. Hertz (Mitarbeiter R. K. Klopfers), der das Krypton und das Xenon, sowie (Mitarbeiter J. C. Scharp de Visser) das Neon nochmals genau untersuchte. Hertz bringt folgende Tabelle für Edelgase:

	Erregung	Ionisation
He . . . . .	19,77 — 20,55	24,5
Ne . . . . .	16,6 — 18,5	21,5
Ar . . . . .	11,5 — 13,0 — 13,9	15,4
Kr . . . . .	9,9 — 10,5 — 11,5 — 12,1	13,3
Xe . . . . .	8,3 — 9,9 — 11,0	11,5

**§ 5. Resultate. Andere Stoffe.** In § 4 haben wir die Metaldämpfe und die Edelgase betrachtet, d. h. Stoffe, die keine Elektronenaffinität besitzen. Es war die Rede von Zusammenstößen der Elektronen mit Atomen. Jetzt wenden wir uns zur Darlegung der Resultate, die bei Untersuchung von zwei- und vielatomigen Gasen, sowie von einigen anderen Stoffen erzielt wurden.

Zweiatomige Gase. Wir haben hier Zusammenstöße von Elektronen mit Molekülen vor uns. Diese Erscheinung ist bedeutend komplizierter, als die Zusammenstöße mit Atomen. Die Stöße fallen nie ganz elastisch aus; sogar bei Elektronengeschwindigkeiten, bei denen von einem Quantenübergang der Energie nicht die Rede sein kann, findet ein gewisser Energieverlust der Elektronen statt, der um so größer ist, je größer die Affinität der Moleküle zu den Elektronen. Als Maß für diese Affinität dient die Dissoziationsarbeit eines negativen Ions in ein neutrales Molekül und ein Elektron. Ferner kann ein Elektronenstoß chemische Prozesse hervorrufen, z. B. eine Dissoziation des Moleküls; es ist nicht bekannt, ob diese Prozesse Quantenbedingungen unterliegen. Eine experimentelle Schwierigkeit wird noch dadurch hervorgerufen, daß sich auf den Elektroden, infolge der Adsorption der negativen Ionen, leicht elektrische Doppelschichten bilden. Diese erschweren die Bestimmung der Elektronengeschwindigkeiten. Es muß noch daran erinnert

werden, daß uns die Struktur keines einzigen Moleküls bekannt ist. Die Versuchsergebnisse stimmen, wie wir sehen werden, mit den auf verschiedenen hypothetisch vorgeschlagenen Modellen des Molekülaufbaues begründeten Berechnungen nicht überein. Erinnern wir uns noch, daß die nicht-einatomigen Gase Bandenspektren ergeben, so daß hier der (§ 4) so wichtige Vergleich der kritischen Potentiale mit den entsprechenden Spektrallinien in Fortfall kommt. Vor allem wollen wir den Wasserstoff betrachten, dessen Vorzug darin besteht, daß seine Elektronenaffinität sehr unbedeutend ist.

I. Wasserstoff. Die ultraviolette Spektralserie des Wasserstoffatoms, die von Lyman entdeckt worden ist, hat, wie wir sahen, die Formel

$$\nu = R \left\{ \frac{1}{1^2} - \frac{1}{m^2} \right\} \dots \dots \dots (14)$$

wo  $\nu$  die Schwingungsfrequenz und  $R = 3,29 \cdot 10^{15}$  die Rydbergkonstante bedeuten. Für die erste Linie dieser Serie ( $m = 2$ ) haben wir  $\nu = \frac{3}{4}R$ , woraus man nach der Formel  $eV = h\nu$

$$V = 10,2 \text{ Volt} \dots \dots \dots (14a)$$

als erstes kritisches Potential erhält. Die Grenze dieser Serie liegt bei  $\nu = R$ , und dies ergibt für das Ionisationspotential  $V_i$  des Wasserstoffatoms

$$V_i = 13,6 \text{ Volt} \dots \dots \dots (14b)$$

Versuche wurden jedoch nicht mit Wasserstoffatomen, sondern mit Wasserstoffmolekülen ausgeführt (außer einer Arbeit aus dem Jahre 1924, siehe unten), und hier entsteht die Frage nach dem Wesen der Ionisation des  $H_2$ -Moleküls. Wir haben das ursprüngliche, von Bohr vorgeschlagene Modell kennengelernt: zwei Elektronen bewegen sich auf einer Kreisbahn, deren Ebene auf einer Geraden, die die zwei Kerne verbindet und durch ihre Mitte geht, senkrecht steht. Nimmt man an, die Ionisation bestünde nur im Losreißen eines Elektrons, wobei das andere seine Bewegung auf der Quantenbahn in derselben Ebene fortsetzt, so ergibt die Berechnung  $V_i = 17,9$  Volt. Doch würde sich, wie Bohr zeigt, das Restsystem, die zwei Kerne und das eine Elektron, in einem labilen Zustand befinden. Er nahm an, daß die Ionisation der Moleküle eine Dissoziation im Gefolge haben müsse, so daß man im Resultat des ionisierenden Stoßes ein neutrales Wasserstoffatom, ein freies Elektron und ein positives Wasserstoffion, d. h. ein Proton, erhalten muß. Ein solcher Zerfall erfordert 16,3 Volt. Zieht man sie von 17,9 Volt ab, so hat man 2,6 Volt, die auf die Dissoziation des Moleküls verbraucht werden, während nach den thermochemischen Berechnungen von J. Langmuir die Dissoziationsarbeit 3,5 Volt beträgt. Somit kann die Bohrsche Annahme ebenfalls der Wirklichkeit nicht entsprechen.

Darin liegt einer der Gründe, doch nicht der einzige, weshalb man sich gezwungen sah, das von Bohr vorgeschlagene Modell des Wasserstoffmoleküls zu verlassen.

Nach übereinstimmenden Beobachtungen von vielen Forschern erfolgt die erste Erregung des  $H_2$ -Wasserstoffs bei einem Potential von  $V = 11$  Volt. Diese Zahl erhielten Franck und Hertz, W. J. Pawloff, F. Mayer, F. M. Bishop, F. S. Goucher, B.-Davis und F. S. Goucher. Von ihnen findet Bishop das zweite kritische Potential bei 15,7 Volt. Unter Benutzung ihrer Methode der Trennung der Radiationswirkung und der der Elektronenstöße fanden B.-Davis und F. S. Goucher

	Volt	} . . (15)
Ionisation durch Stoß und Radiation . . .	10,8	
Radiation . . . . .	13,6	
Ionisation . . . . .	15,8	

Die letzte Zahl stimmt mit der von Bishop fast überein. Wir bringen die Resultate noch einiger Untersuchungen:

	Erregung des Atoms		Starke Ionisation	Schwache Ionisation
Foote und Mohler . . . . .	10,6	—	16,4	13,1
Horton und Davies . . . . .	10,5	13,9	16,9	14,1
Found. . . . .	—	—	15,8	—
Compton und Olmstead . . . .	10,8	13,4	15,8	11

Die besten Resultate hat, wie es scheint, Thea Krüger (1921) erzielt:

	Nicht korrigiert Volt	Korrigiert Volt
1. Schwache Ionisation und schwache ultraviolette Strahlung . . . . .	11,5	—
2. Starke Strahlung (absolute Zahl nach Davis und Goucher) . . . . .	13,6	12,9
3. Erste starke Ionisation . . . . .	17,1	16,4
4. Zweite starke Ionisation . . . . .	30,4	29,7

Die Zahlen der ersten Rubrik gibt Thea Krüger selbst; die der zweiten führt Sommerfeld an (A. u. S., 4. Aufl., S 518, 1924), indem er die von J. Franck 1922 (siehe § 4) eingeführte Korrektur 0,7 Volt abzieht. Jedoch hat Thea Krüger alle Zahlen bestimmt, indem sie von der Zahl 13,6, die Davis und Goucher gegeben haben, ausging,

denn aus ihren Beobachtungen konnte diese Zahl nicht genau ermittelt werden. Es bleibt unklar, ob dieselbe Korrektur auch an der von Davis und Goucher gegebenen Zahl vorgenommen werden mußte. Indem sie die Frage nach der Struktur des  $H_2$ -Moleküls offen läßt, gibt Thea Krüger folgende Übersicht für die möglichen Veränderungen dieses Moleküls, wenn es Elektronenstößen ausgesetzt wird.

1. Ein Elektron wird dem Molekül entzogen:  $H_2 = H_2^+ + e$ .

2. Das Molekül zerfällt in ein neutrales und ein erregtes Atom; es erfolgt keine Ionisation. Ist  $V_r$  das Resonanzpotential und  $D$  die Dissoziationsarbeit, so beträgt die aufgewandte Energie  $D + V_r$ .

3. Es erfolgen die Dissoziation des Moleküls und die Ionisation eines der Atome; ist  $V_i$  das Ionisationspotential, so ist eine Energie  $D + V_i$  verbraucht.

4. Das Molekül zerfällt in ein erregtes und ein ionisiertes Atom. Es wird die Energie  $D + V_r + V_i$  aufgewandt.

5. Das Molekül zerfällt in zwei erregte Atome; Energie  $D + 2V_r$ .

6. Das Molekül zerfällt in zwei ionisierte Atome; Energie  $D + 2V_i$ .

Thea Krüger glaubt, daß die von ihr gefundenen Zahlen 17,1 Volt und 30,4 Volt den Fällen 3 und 5 entsprechen. In diesem Falle haben wir:

$$D + V_i = 17,1, \quad D + 2V_i = 30,4,$$

woraus  $V_i = 13,3$  Volt und  $D = 3,8$  wird. Jedoch nimmt sie für  $V_i$  13,5 Volt (nach Bohrs Berechnung) und findet

$$D = 3,5 \pm 0,3 \text{ Volt,}$$

was mit der Zahl 3,6 Volt von J. Langmuir übereinstimmt. (T. Isnardi findet  $D = 4,1$  Volt und F. Herzfeld  $D = 4,5$  Volt; W. Nernst nimmt die Zahl 4,3 Volt an.) Die von Thea Krüger ermittelte Zahl 13,6 Volt entspricht nach ihrer Meinung dem zweiten Falle, d. h. sie setzt  $D + V_r = 13,6$  Volt, woraus sich  $V_r = 10,1$  Volt ergibt. Bei  $V = 3,5$  Volt macht sich bei den Elektronen kein Energieverlust bemerkbar, woraus folgt, daß der Elektronenstoß keine Dissoziation der Wasserstoffmoleküle bewirkt. Endlich schreibt sie die schwache Ionisation bei 11,5 Volt der Bildung eines Molekülions  $H_2^+$  zu. W. Aich (1922) fand, daß bei der ersten Ionisation (17,1 Volt, korrigiert zu 16,4 Volt) tatsächlich freie  $H^+$ -Wasserstoffkerne entstehen.

Die Annahme, bei 11,5 Volt (korrigiert zu 10,8 Volt) entstünden  $H_2^+$ -Moleküle, kann aber wohl nicht als richtig anerkannt werden. J. Franck glaubt, daß bei 11 Volt ein ultraviolettes Bandenspektrum erregt wird (in der Nähe von  $\lambda = 100 \text{ \AA}$ ). W. Pauli und K. W. Niessen fanden theoretisch, daß das Ionisationspotential, bei dem sich  $H_2^+$  bildet, bei 23,7 Volt liegen muß. Wie man aus der Tabelle sieht, fanden

K. T. Compton und P. S. Olmstead bei 10,8 Volt eine Erregung des Moleküls, verbunden mit Strahlung. Zu ganz anderen Resultaten gelangte H. D. Smyth (1924), der die Methode der Elektronenstöße mit den Methoden der magnetischen Ablenkungen verband. Er findet, 1. daß bei 16,4 Volt  $H_2^+$ -Moleküle entstehen, 2. daß  $H^+$ -Ionen erst bei einem  $V$  größer als 20,6 Volt erscheinen und 3. daß bei einem nicht sehr geringen Druck das  $H^+$  auch unter 20,6 Volt auftritt, wie W. Aich dies fand.

J. Langmuir (1920) hat ein neues Modell für das Wasserstoffmolekül vorgeschlagen. Wir beschreiben es nicht, denn es liefert keine besseren Resultate, als das Bohrsche Modell. Überblicken wir alle diese Darlegungen, so müssen wir sagen, daß die Frage nach den kritischen Potentialen des Wasserstoffmoleküls von einer einigermaßen zufriedenstellenden Lösung weit entfernt ist. Die Größen dieser Potentiale sind annähernd bekannt, doch übersteigt die Genauigkeit ihrer Bestimmung einige zehntel Volt nicht. Ihre physikalische Bedeutung bleibt jedoch unsicher.

Zum Schluß betrachten wir die bemerkenswerte Arbeit von P. S. Olmstead und P. T. Compton (1923), denen es gelang, eine ganze Reihe von Radiationspotentialen des Wasserstoffatoms zu messen. Sie bedienten sich eines zylindrischen Ofens (4 cm lang und 1 cm im Durchmesser) aus einer gerollten Wolframplatte. Der Ofen hatte eine Temperatur von  $2800^{\circ}$ ; er enthielt Wasserstoff unter einem Druck von einigen hundertstel Millimeter; unter diesen Bedingungen ist der Wasserstoff zu 99 Proz. dissoziiert. Im Innern des ersten befindet sich ein zweiter hohler Wolframzylinder; beide Zylinder sind an den Grundflächen verbunden und haben daher das gleiche Potential. Als Elektronenquelle dient ein an dem einen Ende flachgedrückter, mit Oxyd bedeckter Platindraht; er befindet sich im Ofen und wird von diesem erhitzt. Verschiebt man ihn längs der Achse des Ofens, so kann man die Temperatur des Drahtendes und damit die Intensität des Elektronenstroms ändern. Zwischen dem Draht und dem inneren Zylinder wirkt eine die Elektronen beschleunigende Spannung  $V$ . Die entstehende Strahlung fällt auf eine Platte, die sich außerhalb des Ofens befindet, und macht sich durch einen photographischen Effekt, den sie hervorruft, bemerkbar. Damit die positiv oder negativ elektrisierten Teilchen vom Ofen nicht auf die Platte gelangen können, sind zwischen diese elektrische Felder eingeführt, die die Teilchen zurücktreiben. Die Kurve, die die Abhängigkeit der photoelektrischen Stromstärke von der Spannung  $V$  zum Ausdruck bringt, hat eine Reihe von Knicken, gleich der in Fig. 53 abgebildeten Kurve. Diese Knicke bestimmen die Radiationspotentiale zu 10,15—12,05—12,70—13,00—13,17—13,27—13,54 Volt. In den Versuchsfehlergrenzen ( $< 0,05$  Volt) stimmen sie mit den Zahlen überein, die man auf Grund der Bohrschen Theorie für das Wasserstoffatom

erhält. In der Tat hatten wir in Kap. 3, § 2, II eine Formel (6a) für die ultraviolette Serie (von Lyman) des Wasserstoffs

$$\nu = R \left\{ \frac{1}{1^2} - \frac{1}{m^2} \right\}.$$

Ihre erste Linie, die Kopflinie, liegt bei  $\lambda = 1215,7 \text{ \AA}$ , und ihre Grenze bei  $\lambda = 911,75 \text{ \AA}$ . Setzt man in die Formel (2)

$$\lambda (\text{\AA}) = \frac{12\,340}{V (\text{Volt})}$$

die von Olmstead und Compton gefundenen Radiationspotentiale ein, so erhält man genau die Wellenlängen der Linien der Lymanserie. Es sei bemerkt, daß die Zahl 12 340 nicht ganz genau ist, doch behalten wir sie bei, wie auch Sommerfeld in der vierten Auflage von A. u. S., in Anbetracht ihrer Einfachheit.

II. Sauerstoff und Stickstoff. Diese Gase sind von denselben Forschern untersucht worden, deren Namen wir schon früher begegnet sind; es können noch hinzugefügt werden H. D. Smyth (1919), Karrer (1919) und E. Brandt (1921). Wir bringen die Zahlen für Sauerstoff (VI. Gruppe des periodischen Systems):

	Erregung Volt	Ionisation Volt
Franck und Hertz . . . . .	9	—
F. Mayer . . . . .	9,5	—
Hughes und Dixon . . . . .	9,2	—
Bishop . . . . .	9,0	—
Foote und Mohler . . . . .	7,91	15,5

Die Lage der entsprechenden  $\lambda$  in den Spektralserien anzugeben, ist unmöglich.

Bezüglich des Stickstoffs (V. Gruppe des periodischen Systems) haben wir folgende Messungen:

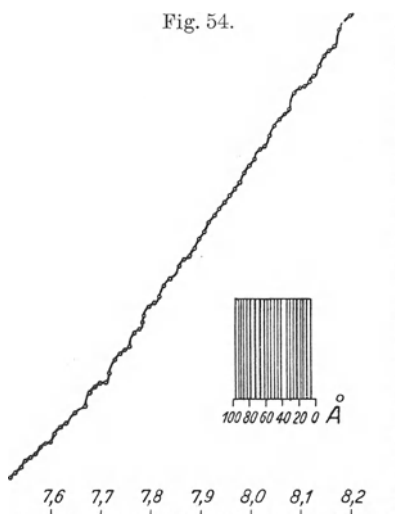
	Erregung Volt	Ionisation Volt
Franck und Hertz . . . . .	7,5	—
F. Mayer . . . . .	11,8	—
Hughes und Dixon . . . . .	7,7	—
Bishop . . . . .	7,5	—
Davis und Goucher . . . . .	7,4 und 9	etwa 18
H. D. Smyth . . . . .	7,4	—
Foote und Mohler . . . . .	8,18	16,9
E. Brandt . . . . .	7,2 und 8,5	17,75 — 25,4 — 30,7
Found . . . . .	—	etwa 16

Zu Vergleichszwecken miente Erich Brandt dem Stickstoff Helium bei, dessen Ionisationspotential er gleich 20,05 Volt annahm. Außer der ersten Ionisation bei 17,75 Volt, die auch andere Forscher gefunden haben, entdeckte er noch zwei höhere Ionisationsgrade bei 25,4 und 30,7 Volt. Großes Interesse bietet eine Untersuchung, die E. Brandt nach der Methode ausführte, deren sich Franck und Einsporn bedient hatten und die ihnen für Quecksilber die in Fig. 53 abgebildete Kurve ergab. In den genauen Grenzen zwischen 7,5 und 8,2 Volt maß er die Abhängigkeit der photoelektrischen Stromstärke von der Spannung, dabei nach je 0,01 Volt; nach Formel (2) in Wellenlängen umgerechnet, entspricht dieses Intervall Strahlen von 1505 bis 1645 Å. Das Resultat ist in Fig. 54 gezeigt; man sieht eine große Reihe von Knicken, von denen ein jeder einer bestimmten Spektrallinie entspricht. Die kleine Zeichnung stellt den fiktiven Teil des ultravioletten Spektrums dar, der der ganzen Kurve entspricht, wobei die Breite der Linien entsprechend der Knickgröße der Kurve genommen ist. Ein Vergleich mit dem optisch erforschten Bandenspektrum des Stickstoffs zeigt eine völlige Analogie in der Reihenfolge der Grenzen in dem gleichen Zwischenraum.

K. T. Compton (1922) berichtet über eine Arbeit von Duffendack, der die erste Ionisation im Stickstoff bei 16,15 Volt fand. Bei

70 Volt beginnen die Linien im sichtbaren Teil des Spektrums zu erscheinen. Der Autor gibt die Existenz von ionisierten  $N_2^+$ -Molekülen zu.

III. Jod, Phosphor, Arsenik und Schwefel. C. G. Found (1920) fand für Jod ein Ionisationspotential  $V_i = 8,5$  Volt; Mohler und Foote  $V_i = 10,1$  Volt und außerdem eine Erregung bei 2,34 Volt. K. T. Compton und H. D. Smyth (1920) fanden bei normaler Temperatur eine schwache Ionisation bei 8 Volt und eine starke bei 9,4 Volt; dabei konnte ein kleiner Teil der Joddämpfe infolge der Anwesenheit eines Glühdrahtes dissoziiert sein. Daher begannen sie die Joddämpfe bei so hoher Temperatur zu untersuchen, daß diese Dämpfe als fast völlig dissoziiert angenommen werden konnten. Es zeigte sich, daß die Ionisation bei 8 Volt stärker wurde und die bei 9,4 Volt abnahm, wenn die Temperatur erhöht wurde. Daher glauben die Autoren, daß bei 8 Volt die Ionisation der  $J$ -Atome, d. h. die Bildung von positiven  $J^+$ -Ionen





erfolgt, während bei 9,4 Volt das  $J_2$ -Molekül dissoziiert und das eine der beiden Atome ionisiert wird:  $J_2 = J + J^+ + e$ . Die Differenz  $9,4 - 8,0 = 1,4$  Volt bestimmt die Dissoziationsarbeit des Jodmoleküls. Ferner fanden Compton und Smyth, daß für fluoreszierende Joddämpfe das Ionisationspotential von 9,4 bis 6,8 Volt abnimmt.

Für Phosphor-, Arsenik- und Schwefeldämpfe sind folgende Zahlen gefunden worden:

	Erregung Volt	Ionisation Volt
Phosphor: Mohler und Foote (1920) . . . . .	5,8	13,3
Arsenik: Mohler, Foote und Rognley (1919) . . . . .	4,7	11,5
Schwefel: Mohler und Foote (1920) . . . . .	4,78	12,2

IV. Verschiedene vielatomige Gase und Dämpfe. Bis zum Jahre 1919 waren folgende Zahlen gefunden, die man damals für Ionisationspotentiale hielt; in Wirklichkeit sind sie zum größten Teil wahrscheinlich Radiationspotentiale.

	F. Mayer Volt	Hughes und Dixon Volt	Bishop Volt
NO . . . . .	—	9,3	7,5
CO . . . . .	14,5	7,2	—
CO <sub>2</sub> . . . . .	12,5	10,0	—
Cl <sub>2</sub> . . . . .	—	8,2	—
Br <sub>2</sub> . . . . .	—	10,0	—
HCl . . . . .	—	9,5	—
CH <sub>4</sub> . . . . .	13,5	9,5	—
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> . . . . .	—	9,9	—
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> . . . . .	—	9,9	—
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> . . . . .	—	10,0	—

Ferner fand man die Ionisationspotentiale:

- HCl: Foote und Mohler (1920) . . . . . 13,7 Volt
- CO: Found (1920) . . . . . 15,0 „
- Stead und Gossling (1920) . . . . . 14,5 „
- Foote und Mohler (1921) . . . . . 10,1 und 14,3 Volt

Außerdem fanden Foote und Mohler (1921) die Erregung des CO bei

6,4 — 12,1 — 13,6 — 19,1 — 21,9 und 24,6 Volt

und die Ionisationspotentiale:

	Volt	Reson.-Potent. Volt
Zinkäthyl . . . . .	12	7
Chlorzink . . . . .	12,9	—
Chlor-Quecksilber . . . . .	12,1	—

Im Jahre 1919 erschien eine Reihe von Arbeiten von M. Born und K. Fajans. Die theoretischen Forschungen von Born beziehen sich auf die Lehre von den Raumgittern, in denen sich NaCl und KCl kristallisieren. Eine weitere Entwicklung der ursprünglich gewonnenen Resultate gab ihm die Möglichkeit, die Ionisationspotentiale  $V_i$  für Haloidsäuren zu berechnen. Er fand folgende Resultate:

	$V_i$ Volt
HCl . . . . .	13,9
HBr . . . . .	13,5
HJ . . . . .	13,1

} . . . . . (16)

Wie wir sahen, fanden Foote und Mohler (1920) für HCl  $V_i = 13,7$  Volt, was der von Born gegebenen Zahl ziemlich nahe kommt. Es ist bemerkenswert, daß  $V_i$  für alle drei Stoffe annähernd den gleichen Wert hat, der mit dem Ionisationspotential  $V_i = 13,4$  Volt des Wasserstoffatoms übereinstimmt. Dies bedeutet, daß die zur Teilung eines solchen Moleküls in  $H^+$  (Kern, Proton) und  $Cl^-$  erforderliche Arbeit dieselbe ist, wie die Ionisationsarbeit des Wasserstoffatoms nach der Formel  $H = H^+ + e$ . Daraus folgt, daß der Zusammenhang zwischen dem  $H^+$ -Kern des Wasserstoffatoms und einem Elektron in einem neutralen Atom, sowie der Zusammenhang zwischen demselben Kern und einem Haloidion, z. B. von  $Cl^-$ , gleichen Festigkeitsgrad besitzen; dies Resultat ist sehr interessant. Unter Benutzung der Bornschen Theorie berechnet Fajans die Elektronenaffinität für Cl, Br und J, wobei er sie in großen Kalorien pro Grammatom dieser Elemente ausdrückt, die sich ausscheiden, wenn alle neutralen Atome des Grammatoms sich je ein Elektron zugesellt haben.

Er erhält folgende Zahlen:

	kg-Cal/g-Atom
Cl . . . . .	116
Br . . . . .	87
J . . . . .	81

} . . . . . (17)

Für die Ionisationspotentiale des HCl usw. errechnet er folgende Zahlen, die von den von Born gefundenen, siehe (16), wenig abweichen:

	$V_i$ Volt
HCl . . . . .	14,0
HBr . . . . .	13,4
HJ . . . . .	10,0

} . . . . . (18)

Die Ionisationspotentiale der Cl-, Br- und J-Atome sind identisch mit den Zahlen (17), aus denen sie in Volt erhalten werden:

	Volt
Cl . . . . .	5,1
Br . . . . .	3,7
J . . . . .	3,5

} . . . . . (19)

Darauf hat P. Knipping, unter Benutzung der thermochemischen Überlegungen von F. Haber, theoretische Berechnungen ausgeführt und HCl, HBr, HJ sowie HCN einer neuen experimentellen Untersuchung unterworfen. Er fand die Ionisationspotentiale:

	$V_i$ Volt
HCl . . . . .	14,4
HBr . . . . .	13,8
HJ . . . . .	13,4
HCN . . . . .	15,5

} . . . . . (20)

Diese Zahlen stehen denen in (16) und (18) nahe. Für die Elektronenaffinität findet er:

	kg-Cal/g-Atom
Cl . . . . .	98
Br . . . . .	68
J . . . . .	61

} . . . . . (21)

Diese Zahlen weichen von den von Fajans gegebenen, siehe (17), wesentlich ab. Für die Ionisationspotentiale der Cl-, Br- und J-Atome erhält man in Volt:

	$V_i$ Volt
Cl . . . . .	4,26
Br . . . . .	2,96
J . . . . .	2,64

W. Kondratjew und N. Semjonoff (Leningrad) haben (1924) die Dämpfe von  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{HgJ}_2$  untersucht. Ihre Versuche haben gezeigt, daß bei der Ionisation dieser Dämpfe das einwertige negative Ion des Haloids, d. h.  $\text{Cl}^-$  und  $\text{J}^-$ , absplittert. Das Ionisationspotential ist ungefähr gleich 11 Volt.

**§ 6. Verschiedene Fragen. Schlußbetrachtung.** Hier werden wir eine Reihe von Fragen berühren, die in den Rahmen der vorhergegangenen Paragraphen nicht paßten.

I. Erregung in Gasgemischen. Am Schluß des § 3 haben wir die Ideen von O. Klein und S. Rosseland (1921) über die Elektronenstöße zweiter Art kennengelernt. Bei diesen erlangt das Elektron die Energie von einem erregten Atom, wobei letzteres in einen weniger erregten oder sogar neutralen Zustand übergeht ohne auszustrahlen. Solche Stöße zweiter Art können auch bei der Begegnung eines erregten Atoms mit einem neutralen Molekül entstehen, wobei die Energie vom Atom, dessen Erregung dabei abnimmt oder verschwindet, zum Molekül übergeht und dessen Zerfall oder eine Vergrößerung seiner Wärmeenergie bewirkt. Dieses erklärt die große Bedeutung von Beimengungen bei allerart Ionisationserscheinungen. Die ionisierende oder erregende Ursache braucht das Versuchsgas gar nicht zu beeinflussen, doch kann sie eine Erregung der Atome der Beimengung hervorrufen, die bei Kollisionen die aufgespeicherte Energie den Atomen des Versuchsgases übergeben. Einen solchen Fall haben wir in den Versuchen von J. Franck und F. Cario (1922), die wir hier erwähnen wollen, obwohl in ihnen die Erregung nicht durch Elektronenstöße, sondern durch Strahlen von einer bestimmten Wellenlänge hervorgerufen wurde. Wir streifen hier die Gruppe der Sensibilisationserscheinungen bei photochemischen Reaktionen und die Erscheinungen der Fluoreszenz und Phosphoreszenz, die wir später gesondert betrachten werden. Als Grundgas wählten Franck und Cario Wasserstoff, bei dem die Dissoziation jedenfalls nicht von Strahlen, deren Wellenlänge größer ist als  $1200 \text{ \AA}$ , hervorgerufen wird; diese Strahlen werden vom Wasserstoff nicht absorbiert. Strahlen von  $\lambda = 2536,7 \text{ \AA}$  üben auf reinen Wasserstoff keinerlei Einfluß aus; doch sahen wir, daß sie oder ihnen äquivalente Elektronenstöße mit Geschwindigkeiten von  $V = 4,9$  Volt, siehe (9) das Resonanzpotential des Quecksilbers, eine Erregung der Quecksilberatome bewirken. Franck und Cario haben dem Wasserstoff Quecksilberdämpfe beigemischt und beleuchteten das Gemisch mit der Resonanzlinie  $\lambda = 2536,7 \text{ \AA}$  des Quecksilbers. Es erwies sich, daß dabei eine Dissoziation der Wasserstoffmoleküle erfolgte und freie Atome entstanden. Das Quecksilber spielte hierbei die Rolle eines Sensibilisators. Die Anwesenheit von Wasserstoffatomen wurde dadurch nachgewiesen, daß pulver-

förmiges Kupferoxyd sowie das hellgelbe Wolframhyperoxyd desoxydiert wurden. Letzteres nimmt unter der Einwirkung der Wasserstoffatome eine dunkelblaue, fast schwarze Färbung an. Es sei bemerkt, daß die Dissoziationsarbeit für ein  $H_2$ -Molekül annähernd einer Wellenlänge von  $\lambda = 3200 \text{ \AA}$  entspricht. H. Senftleben (1924) hat die Wärmeleitfähigkeit eines Gemisches von Wasserstoff und Quecksilberdämpfen nach der Methode von Schleiermacher (Bd. III) gemessen und fand eine bedeutende Zunahme dieser Größe, wenn das Gemisch mit ultravioletten Strahlen beleuchtet wurde. Die Erscheinung verschwindet, sobald man das Quecksilber durch Abkühlung in flüssiger Luft entfernt, oder wenn man in den Weg der Strahlen ein Gefäß bringt, das Quecksilberdämpfe enthält; letztere absorbieren die Strahlen, welche die dem Wasserstoff beigementen Quecksilberdämpfe erregen sollen. Es wird keinerlei Veränderung der Wärmeleitfähigkeit beobachtet, wenn der Wasserstoff durch ein Edelgas ersetzt wird; dagegen konnte man eine Temperaturerhöhung verzeichnen, die dem Übergang der Energie der erregten Quecksilberatome in Bewegungsenergie der Gasatome bei Zusammenstößen entsprach.

II. Die Ionisation der Gase durch rasche Elektronen. Im Jahre 1923 erschien eine Arbeit von P. J. Lukirski, der die Ionisation der Luft durch Elektronen, deren Geschwindigkeiten zwischen 200 und 1000 Volt lagen, erforscht hat. R. Whiddington fand, daß beim Durchgang von Elektronen durch dünne Metallschichten ihre Geschwindigkeiten sich nach dem Gesetz

$$v_x^4 - v_0^4 = ax \dots \dots \dots (22)$$

ändern, wo  $v_0$  die ursprüngliche Geschwindigkeit,  $v_x$  die Geschwindigkeit nach dem Durchgang durch eine Schicht von der Dicke  $x$  bedeuten;  $a$  ist eine von der Metallart abhängige Konstante. In der Voraussetzung, daselbe Gesetz müsse auch für Gase Geltung haben, fand Whiddington, nach Feststellung der größten Weglänge der Elektronen in Luft, für die Luft  $a = 2 \cdot 10^{10}$ . P. J. Lukirski nahm an, daß die Formel (22) sich auf die Luft anwenden lasse und  $a$  den erwähnten Wert besitze und berechnete unter Benutzung der Resultate von S. Bloch und anderen Forschern, die die Zahl der Ionenpaare, welche ein Elektron von gegebener Geschwindigkeit auf seinem Wege erzeugt, bestimmten, die mittlere Energie, die von den Elektronen bei verschiedenen Geschwindigkeiten in Luft für eine Ionisation verbraucht wird. Es zeigte sich, daß in den weiten Geschwindigkeitsgrenzen von 25 000 bis 238 000 Volt für eine Ionisation die gleiche Energiemenge verbraucht wird, die im Mittel

$$V_i = 69,8 \text{ Volt} \dots \dots \dots (23)$$

beträgt.

Die gleiche Arbeit bestimmte P. J. Lukirski auf experimentellem Wege auch für Geschwindigkeiten von 200 bis 1000 Volt. Zu diesem Zwecke wurde ein Apparat konstruiert, in dem auf üblichem Wege den von einem glühenden Draht ausgehenden Elektronen eine bestimmte Geschwindigkeit verliehen wurde. Sie gingen in Form eines dünnen Bündels durch eine Gassäule (Druck von 0,001 bis 0,02 mm), deren Teilchen ionisiert wurden. Die Gesamtzahl der durch das Gas gegangenen Elektronen wurde bei ihrer Ableitung zur Erde durch die Stromstärke gemessen. Die Bedingungen waren so gewählt, daß die Streuung der Elektronen im Innern des Gases sehr klein war. Die Zahl der entstandenen Ionen wurde durch ihre Ablenkung zu der einen Kondensatorplatte ermittelt, wobei ein zum elektrischen senkrechtes Magnetfeld den Elektronen die Abweichung von dem geradlinigen Wege verwehrte. Die Verteilung der Geschwindigkeiten unter den Elektronen nach ihrem Durchgang durch das Gas wurde auf übliche Weise mit Hilfe eines verzögernden Feldes ermittelt. Daraus konnte die mittlere Energie, die ein Elektron beim Durchgang durch das Gas (Luft) verlor, und schließlich der Energieverbrauch bei einer Ionisation bestimmt werden. In folgender Tabelle sind die Resultate angegeben. In der ersten Rubrik stehen die ursprünglichen Geschwindigkeiten  $V$  Volt der Elektronen; in der zweiten die Zahl  $N$  der Ionen, die auf einem 1 cm langen Wege bei einem Drucke von 0,001 mm entstehen; in der dritten die gleiche Zahl nach Kossels Beobachtungen; endlich in der vierten der Energieverbrauch für eine Ionisation.

$V$ Volt	$N$		Volt
	Lukirski	Kossel	
200	0,102	0,10	52,7
300	0,096	0,093	65,2
400	0,072	0,073	68,9
600	0,040	0,042	69,2
1000	0,0345	0,033	70,1

Für jedes  $V$  wurden die Messungen unter verschiedenem Luftdruck ausgeführt. Für alle Geschwindigkeiten  $V$  von 400 bis 1000 Volt erhielt man fast denselben Energieverlust. Es ist bemerkenswert, daß er der Größe (23), die auf Grund der Arbeiten von Whiddington für sehr große Geschwindigkeiten berechnet worden ist, sehr nahe steht. Nimmt man an, daß die Energie, die das Elektron beim Zusammenstoß verlor, hauptsächlich zur Ionisation verbraucht wird, so muß man zugeben, daß bei großen Geschwindigkeiten der stoßenden Elektronen nicht der äußeren Schale, sondern einer der inneren ein Elektron entrissen wird. Die Abnahme der verlorenen Energie im Falle der geringeren Geschwindigkeiten (200 und 300 Volt)

kann damit erklärt werden, daß bei solchen Geschwindigkeiten die Elektronen eine Ionisation sowohl von den inneren als auch von den äußeren Elektronenringen bewirken, wobei sie auf die erstere 69 Volt und auf die zweite 18 Volt verbrauchen; daher muß die verlorene Energie im Mittel kleiner als 69 Volt sein.

III. Ionisation durch Stöße seitens positiver Ionen und  $\alpha$ -Teilchen. Mit der Frage nach der Ionisation durch positive Ionen hat sich besonders J. S. Townsend befaßt. Diese Arbeiten stehen mit den in Bd. IV, 2 (erste Auflage) (siehe auch den Anfang des § 1 dieses Kapitels) erwähnten in engem Zusammenhang. Wir begnügen uns mit der Angabe des Buches (siehe Literatur), in dem Townsend seine eigenen diesbezüglichen Arbeiten sowie die von anderen Forschern dargelegt hat.

J. J. Thomson hat bewiesen, daß langsam bewegte Ionen, die sich in einer Crookeschen Röhre in einer den Kathodenstrahlen entgegengesetzten Richtung bewegen, bei Zusammenstößen verschiedenen Atomen mehr als ein Elektron entreißen. So ionisieren sie z. B. ein Quecksilberatom, indem sie ihm entweder ein oder acht Elektronen entreißen. R. A. Millikan und seine Mitarbeiter Gottschalk und Kelly haben (1920) die Ionisation der Atome durch  $\alpha$ -Teilchen erforscht; letztere kann man als sehr rasch bewegte und dabei zwiefach ionisierte positive Heliumionen betrachten. Die genannten Forscher bedienten sich der in Kap. 1, § 1 und 2 beschriebenen Methode von Millikan. Ein Tröpfchen (Öl) wurde zwischen den horizontalen Platten eines Kondensators unbeweglich gehalten, wobei die obere Platte negativ elektrisiert wurde. Die  $\alpha$ -Teilchen kamen vom nahe liegenden Ra Br und besaßen somit große Geschwindigkeit. Die Gas- oder Dampfteilchen, die vom  $\alpha$ -Teilchen ionisiert wurden, wenn sie sich gerade unter dem Tröpfchen befanden, wurden vom elektrischen Felde nach oben geleitet und gelangten auf das Tröpfchen, was man durch dessen Bewegung nach oben feststellen konnte. Die vom Tröpfchen gewonnene Ladung wurde nach dem in Kap. 1, § 1 und 2 beschriebenen Verfahren bestimmt. Es wurden untersucht: Luft, kohlen-saures Gas,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{J}$  und  $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ , wobei die  $\alpha$ -Teilchen Atomen von H, C, O, N, Cl, J und Hg begegneten. Man beobachtete im ganzen 2200 Fälle, wo sich auf dem Tröpfchen ein Ion niederließ. Es erwies sich, daß in 2195 Fällen das Molekül beim Stoß seitens des  $\alpha$ -Teilchens nur ein Elektron verlor; in fünf Fällen wurden zwei Elektronen entrissen, doch sind diese Fälle ( $\frac{1}{4}$  Proz.) zweifelhaft. Somit erhielt man ein wichtiges Resultat: die raschen  $\alpha$ -Teilchen entreißen dem Molekül nur ein Elektron. Etwas später untersuchten R. A. Millikan und J. K. Wilkins nach der gleichen Methode die Ionisation durch langsame  $\alpha$ -Teilchen; der Unterschied bestand darin, daß der radioaktive Stoff (Polonium) in einer solchen Entfernung vom Tröpfchen aufgestellt wurde, daß das Ende der Weglänge des Teilchens

sich unter dem Tröpfchen befand. In diesem Falle erhält man die sich auf dem Tröpfchen niederlassenden Ionen durch die Wirkung von  $\alpha$ -Teilchen, die bereits eine relativ geringe Geschwindigkeit besitzen. In allen Stoffen, außer dem Helium, wurde unter solchen Bedingungen nur eine einmalige Ionisation beobachtet, d. h. es wurde nur ein einziges Elektron entrissen. Für Helium erwies es sich, daß in 16 Proz. aller Fälle eine doppelte Ionisation erfolgt; das Heliumatom verliert beide Elektronen, d. h. es verwandelt sich gewissermaßen bei der Begegnung mit einem  $\alpha$ -Teilchen selbst in ein solches. Wir erinnern daran, daß das Funkenspektrum (Kap. 5, § 3, I) zweifellos von doppeltionisierten Atomen ausgesandt wird.

IV. Theoretische Fragen. Von den zahlreichen theoretischen Arbeiten, die den in diesem Kapitel betrachteten Fragen gewidmet sind, erwähnen wir nur wenige.

N. Semenoff und A. Walter (1923) erforschten das elektrische Feld in der Nähe eines Metallnetzes und bestimmten die Form sowie die Verteilung der Äquipotentialflächen. Gestützt auf die erhaltenen Resultate, hat N. Semenoff (1923) gezeigt, daß die Benutzung eines Netzes in die Messungsergebnisse der kritischen Potentiale einen Fehler hineinbringen kann. Bei diesen Messungen wird angenommen, die Elektronen besäßen eine Geschwindigkeit, die durch das Potential des Netzes bestimmt wird. Jedoch umgeben einige Niveauflächen die Drähte des Netzes ganz dicht und daher gewinnen die Elektronen, die durch die Mitten der Lücken gehen, ohne diese Flächen zu schneiden, eine geringere Geschwindigkeit als angenommen wird. Bei der Messung der kritischen Potentiale kann dies einen Fehler von einigen Zehnteln Volt verursachen.

Außer der in Bd. IV, 2 (erste Auflage) betrachteten Theorie von J. S. Townsend gibt es noch Theorien von Bergen-Davis (1907) und K. T. Compton (1916), in denen jedoch die Resultate der oben betrachteten experimentellen Messungen der kritischen Potentiale noch nicht berücksichtigt sind. 1924 erschienen zwei neue Theorien der Stoßionisation. Die erste, sehr komplizierte, stammt von L. Heis, der entgegen Townsend die elastischen Stöße in Betracht zieht und die Annahme macht, daß die Ionisation des Atoms nur in dem Falle erfolgt, wenn die kinetische Energie des stoßenden Elektrons vor dem Stoß größer ist als die für die Ionisation erforderliche mittlere Energie. Es wird ferner angenommen, daß das befreite Elektron keine kinetische Energie besitzt. Ist die Energie der stoßenden Elektronen kleiner als die erforderliche Größe, so ist nur ein Teil der Stöße mit einer Übergabe von Energie vom Elektron an das Atom verknüpft. Die Resultate der Theorie stimmen mit den Versuchen von Townsend und mit dem allgemeinen Charakter der Versuchsergebnisse von Franck und Hertz und anderen



Forschern überein. G. Joos und H. Kulenkampff zogen in Betracht, daß beim Stoß nicht nur der gesamte Energievorrat erhalten bleiben muß, sondern auch die vektorielle Summe der Bewegungsgrößen sich nicht ändern darf. Dieser Umstand bedingt eine gewisse Korrektur der gewöhnlichen Formeln, die im Falle der Elektronenstöße verschwindend klein ist. Hat man jedoch den Stoß eines Ions oder eines  $\alpha$ -Teilchens vor sich, so ist diese Korrektur bedeutend.

V. Andere Fälle von Ionisation. Dieses ganze Kapitel haben wir der Frage nach der Ionisation der Gase durch Elektronenstöße gewidmet und berührten nur kurz den Fall einer Ionisation durch positive Ionen und  $\alpha$ -Teilchen. Die allgemeine Frage nach der Ionisation der Gase ist schon in Bd. IV, 2 (erste Auflage), Kap. 11, und die Ionisation durch Röntgenstrahlen ebenda in Kap. 13, § 11 betrachtet worden. Ganz fortgelassen haben wir die Frage nach der Ionisation durch ultraviolette und durch sichtbare Strahlen, denn es ist besser, diese Frage zusammen mit der modernen Lehre von der Fluoreszenz, Phosphoreszenz und den photochemischen Erscheinungen zu betrachten, obwohl sich einige Forschungen, z. B. die der sensibilisierten Fluoreszenz, eng an das, was eben dargelegt wurde, anlehnen. Von der Ionisation durch  $\beta$ -Strahlen ist wenig bekannt; Millikan erwähnt sie in seinem bekannten Werk „Das Elektron“.

VI. Schlußbemerkung. Die große Bedeutung der Messung von kritischen Potentialen beruht auf dem engen Zusammenhang, der zwischen ihr und den Fragen der Atomstruktur und der Spektralserien besteht. Die Resultate dieser Messungen bilden eine glänzende Bestätigung der Bohrschen Lehre. J. Franck und G. Hertz (1919) und darauf Franck (1921) haben die Bedeutung der Messungen kritischer Potentiale formuliert, und wir führen hier einige Sätze an. Die bei den Elektronenstößen möglichen Erregungen des neutralen Atoms entsprechen den Linien des Absorptionsspektrums des gegebenen Gases. Das Ionisationspotential entspricht der Grenze der ultravioletten Spektralserie. Die Erforschung der unelastischen Stöße und der durch diese bewirkten Strahlungen gibt ein Mittel, die Spektrallinien nach Serien zu ordnen. Die Gesamtheit aller ausgeführten Messungen der kritischen Potentiale gibt die Möglichkeit, den Zahlenwert der Planckschen Konstante  $h$  zu bestimmen. Dieselben Messungen haben auch zur Entdeckung von Spektrallinien in Gebieten des Spektrums geführt, die rein optischen Methoden verschlossen sind (oder damals verschlossen waren). Sie haben auch zur Lösung der Frage nach der Richtigkeit der Atom- und Molekülmodelle (Heliumatom, Wasserstoffmolekül) beigetragen. Sie haben ferner die Existenz von metastabilen Atomzuständen bestätigt. Endlich haben sie einen Zusammenhang zwischen der Ionisation und der Dissoziation der Moleküle nachgewiesen. Es sei hinzugefügt, daß sie auch die Frage nach der Elektronenaffinität beleuchtet haben.

**Literatur.**

## Zu § 2.

- Schuster: Proc. Roy. Soc. **37**, 317, 1884.  
 J. J. Thomson: Phil. Mag. (5) **50**, 278, 1900; (6) **1**, 361, 1901.  
 J. S. Townsend: Phil. Mag. (6) **1**, 198, 1901; Theorie of ionisation of gases by collision. London 1910.  
 P. Lenard: Ann. d. Phys. (4) **8**, 149, 1902; **9**, 447, 1903.  
 J. Stark: Ann. d. Phys. (4) **7**, 417, 919, 1902; Elektriz. in Gasen; Phys. Zeitschr. 1908, S. 481, 889.  
 O. v. Baeyer: Verh. d. D. Phys. Ges. **8**, 96, 1908.  
 H. Dember: Ann. d. Phys. (4) **30**, 137, 1909.  
 J. S. Townsend: Phil. Mag. (6) **40**, 505, 1920.  
 J. S. Townsend und V. A. Bely: Phil. Mag. (6) **42**, 873, 1921.  
 J. Franck und G. Hertz: Verh. d. D. Phys. Ges. 1913, S. 34, 373, 613, 929; 1914, S. 12, 457, 512; 1916, S. 213; Phys. Zeitschr. 1913, S. 1115; Übersicht: Phys. Zeitschr. 1916, S. 409, 430.  
 Ramsay und Collie: Proc. Roy. Soc. **59**, 259, 1896.  
 Eva v. Bahr und J. Franck: Verh. d. D. Phys. Ges. 1914, S. 57.  
 W. J. Pawloff: Proc. Roy. Soc. **90**, 398, 1914.

## Zu § 3.

- F. H. Newman: Phil. Mag. (6) **28**, 753, 1914.  
 F. S. Goucher: Phys. Rev. (2) **8**, 561, 1916.  
 N. Åkeson: Sitzungsber. Heidelb. Akad. 1914, Nr. 21; Lunds Årsskrift, N. F., Åfd. 2, Bd. 12, 1916.  
 H. Rau: Würzburg. Ber. phys.-med. Ges. 1914, S. 20.  
 J. C. McLennan und J. P. Henderson: Proc. Roy. Soc. **91**, 485, 1915; **92**, 305, 1916; **93**, 574, 1916.  
 J. C. McLennan und A. Thomson: Proc. Roy. Soc. **92**, 584, 1916.  
 J. C. McLennan und J. F. T. Young: Proc. Roy. Soc. **95**, 273, 1919.  
 J. T. Tate: Phys. Rev. (2) **7**, 686, 1916; **10**, 77, 1917.  
 B. Davis und F. Goucher: Phys. Rev. (2) **10**, 84, 1917.  
 K. T. Compton: Phil. Mag. (6) **40**, 553, 1920.  
 F. Horton und Ann Davies: Proc. Roy. Soc. **95**, 108, 1919.  
 J. Franck und P. Knipping: Phys. Zeitschr. 1919, S. 481; Zeitschr. f. Phys. **1**, 320, 1920.  
 P. D. Foote und F. L. Mohler: Phys. Rev. (2) **15**, 321, 1920; **17**, 394, 1921.  
 C. G. Found: Phys. Rev. (2) **15**, 132, 1920.  
 G. Stead und R. S. Gossling: Phil. Mag. **40**, 413, 1920.  
 R. A. Millikan: Phys. Rev. (2) **9**, 378, 1917.  
 T. C. Hebb: Phys. Rev. (2) **9**, 371, 1917; **11**, 170, 1918; **12**, 482, 1918; **15**, 130, 1920.  
 K. J. van der Rijl: Phys. Rev. (2) **10**, 546, 1917.  
 O. Stern und M. Volmer: Phys. Zeitschr. 1919, S. 183.  
 K. T. Compton: Phys. Rev. (2) **15**, 13, 476, 1917.  
 O. Klein und S. Rosseland: Zeitschr. f. Phys. **4**, 46, 1921.  
 J. Franck: Phys. Zeitschr. 1921, S. 443; Zeitschr. f. Phys. **9**, 259, 1922.

## Zu § 4.

- B. Davis und F. S. Goucher: Phys. Rev. (2) **10**, 84, 101, 1917; **13**, 1, 109, 1919.

- F. Horton: *Phil. Mag.* (6) **34**, 461, 1917.
- F. Horton und Ann Davies: *Proc. Roy. Soc.* **95**, 333, 408, 1919; **96**, 1, 23, 1920; **97**, 1, 1920; **98**, 124, 1920; **102**, 131, 1922; *Phil. Mag.* (6) **39**, 592, 1920; **41**, 921, 1921; **42**, 746, 1921; **43**, 1020, 1922; **44**, 1140, 1922; **46**, 872, 1923; *Phys. Rev.* (2) **15**, 498, 1920.
- Ann Davies: *Proc. Roy. Soc.* **100**, 599, 1922; *Phil. Mag.* **45**, 786, 1923.
- F. Horton und Doris Bailey: *Phil. Mag.* (6) **40**, 440, 1920.
- P. Foote und F. Mohler: *Phil. Mag.* (6) **37**, 33, 1919; *Phys. Rev.* (2) **15**, 321, 555, 1920; *Sc. Pap. Bur. Stand.* Nr. 400, 1920; *Journ. opt. Soc. Amer.* **4**, 44, 1920.
- P. Foote, Rongley und F. Mohler: *Phys. Rev.* (2) **13**, 59, 1919.
- J. Tate und P. Foote: *Phil. Mag.* (6) **36**, 64, 1918.
- F. Mohler, P. Foote und W. Meggers: *Sc. Pap. Bur. Stand.* Nr. 403, 1920.
- F. Mohler, P. Foote und Stimson: *Phil. Mag.* (6) **40**, 73, 1920; *Phys. Rev.* (2) **14**, 534, 1920; *Sc. Pap. Bur. Stand.* Nr. 368, 1920.
- P. Foote und W. Meggers: *Phil. Mag.* (6) **40**, 80, 1920; *Sc. Pap. Bur. Stand.* Nr. 403, 1920.
- P. Foote: *Wash. Akad.* **7**, 517, 1917.
- A. L. Hughes und A. A. Dixon: *Phys. Rev.* (2) **10**, 495, 1917.
- F. M. Bishop: *Phys. Rev.* (2) **9**, 567, 1917; **10**, 244, 1917.
- J. Franck und E. Einsporn: *Zeitschr. f. Phys.* **2**, 18, 1920.
- E. Einsporn: *Diss.*, Berlin 1920.
- J. Franck: *Zeitschr. f. Phys.* **11**, 155, 1922.
- F. Paschen: *Ann. d. Phys.* (4) **45**, 625, 1914.
- W. J. Pawloff: *Proc. Roy. Soc.* **90**, 398, 1914.
- C. B. Bazzoni: *Phil. Mag.* (6) **32**, 566, 1916.
- J. M. Benade: *Phys. Rev.* (2) **10**, 77, 1917.
- G. Déjardin: *Journ. de phys.* (6) **4**, 121, 1923; *C. R.* **175**, 952, 1922.
- H. C. Rentschler: *Phys. Rev.* (2) **13**, 297, 1920; **14**, 503, 1921.
- G. Hertz: *Proc. Amst.* **25**, 179, 442, 1922; *Verh. d. D. Phys. Ges.* 1922, S. 42; *Zeitschr. f. Phys.* **18**, 307, 1923; **22**, 18, 1924.
- H. Sponer: *Zeitschr. f. Phys.* **18**, 249, 1923.
- G. Hertz: *Naturwissenschaften* 1924, S. 1211.

## Zu § 5.

- F. Mayer: *Ann. d. Phys.* (4) **45**, 1, 1914.
- J. Franck, P. Knipping und Thea Krüger: *Verh. d. D. Phys. Ges.* 1919, S. 728.
- J. Langmuir: *Amer. Chem. Soc.* **34**, 860, 1912; *Zeitschr. f. Elektr.-Chem.* **23**, 217, 1917.
- Thea Krüger: *Ann. d. Phys.* (4) **64**, 288, 1921.
- T. Isnardi: *Zeitschr. f. Elektr.-Chem.* **21**, 404, 1915.
- P. Herzfeld: *Ann. d. Phys.* (4) **59**, 635, 1919.
- W. Aich: *Zeitschr. f. Phys.* **9**, 372, 1922.
- H. D. Smyth: *Proc. Roy. Soc.* **104**, 121, 1915; **105**, 116, 1924; *Phil. Mag.* (6) **39**, 409, 1919; *Phys. Rev.* (2) **14**, 409, 1919.
- K. T. Compton: *Proc. Amer. Phil. Soc.* **61**, 212, 1922.
- P. S. Olmstead und K. T. Compton: *Phys. Rev.* (2) **22**, 559, 1923.
- W. Pauli: *Ann. d. Phys.* (4) **68**, 177, 1922.
- K. W. Niessen: *Diss.*, Utrecht 1922.
- J. Langmuir: *Science* **52**, 433, 1920.
- Karrer: *Phys. Rev.* (2) **13**, 297, 1919.

- Erich Brandt: Diss., Berlin; Zeitschr. f. Phys. **8**, 32, 1921.  
C. G. Found: Phys. Rev. (2) **16**, 41, 1920.  
K. T. Compton und H. D. Smyth: Science **51**, 571, 1920; Phys. Rev. (2) **16**, 51, 1920.  
M. Born: Verh. d. D. Phys. Ges. 1919, S. 13, 679.  
K. Fajans: Verh. d. D. Phys. Ges. 1919, S. 549, 714, 729.  
P. Knipping: Zeitschr. f. Phys. **7**, 330, 1921.  
F. Haber: Verh. d. D. Phys. Ges. 1919, S. 750.  
W. Kondratjeff und N. Semjonoff: Zeitschr. f. Phys. **22**, 1, 1924; Journ. d. Phys. Ges. **51**, 135, 1924.

## Zu § 6.

- J. Franck und F. Cario: Zeitschr. f. Phys. **11**, 161, 1922; **17**, 202, 1923.  
H. Kopfermann: Zeitschr. f. Phys. **21**, 316, 1924.  
H. Senftleben: Naturwissenschaften 1924, S. 558.  
S. Bloch: Diss., Heidelberg 1912.  
P. J. Lukirski: Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. 1923, S. 93.  
J. S. Townsend: Handbuch der Radiologie I, S. 273—295, 1920.  
J. J. Thomson: Die Strahlen der positiven Elektrizität, deutsche Übersetzung, S. 46, 1913.  
R. A. Millikan, Gottschalk und Kelly: Phys. Rev. (2) **15**, 157, 1920.  
R. A. Millikan und T. R. Wilkins: Phys. Rev. (2) **18**, 457, 1921.  
N. Semenov und A. Walter: Zeitschr. f. Phys. **17**, 67, 1923.  
N. Semenov: Zeitschr. f. Phys. **19**, 31, 1923.  
B. Davis: Phys. Rev. **24**, 93, 1907.  
K. T. Compton: Phys. Rev. (2) **7**, 489, 501, 509, 1916; **11**, 234, 1918.  
L. Heis: Phys. Zeitschr. 1924, S. 25.  
G. Joos und H. Kulenkampff: Phys. Zeitschr. 1924, S. 257.  
J. Franck und G. Hertz: Phys. Zeitschr. 1916, S. 409, 430; 1919, S. 132.  
J. Franck: Phys. Zeitschr. 1921, S. 388, 409, 441, 466.

## Zehntes Kapitel.

### Die Quantentheorie des Lichtes.

**§ 1. Die Lichtquanten.** In Kap. 2, § 4 wurde bereits ein vorläufiger Begriff von der Einsteinschen Theorie der Lichtquanten gegeben. Wir haben auch auf einige Entgegnungen hingewiesen, denen diese Theorie, z. B. von seiten H. A. Lorentz', begegnet ist. Obwohl wir es hier mit einer Theorie nicht nur des sichtbaren Lichtes, sondern allgemein der Strahlungsenergie zu tun haben, werden wir der Kürze halber auch in der Folge von der Quantentheorie des Lichtes sprechen. Wie wir sahen, ist nach dieser Theorie der Strom der Strahlungsenergie ein Strom von „Lichtquanten“, d. h. gewissermaßen von Energieketzen, die sich im Vakuum mit einer Geschwindigkeit von

$$c = 3 \cdot 10^{10} \text{ cm/sec} \dots \dots \dots (1)$$

bewegen.

Die Energiemenge  $\epsilon$ , die in einem Lichtquantum enthalten ist, wird bestimmt durch die Formel

$$\epsilon = h\nu \dots \dots \dots (2)$$

wo  $h$  die Plancksche Konstante ist und  $\nu$  nach der Theorie, die das Wesen des Lichtes in einer schwingenden Bewegung erblickt, die Schwingungszahl oder Frequenz für den entsprechenden Strahl angibt. Es ist dabei gleichgültig, ob man mit elastischen Schwingungen des Äthers oder mit elektromagnetischen Schwingungen der Maxwell'schen Theorie zu tun hat. Mit der Frequenz  $\nu$  hängt die Wellenlänge  $\lambda = c:\nu$  zusammen. Doch erscheint in Formel (2), wie bereits in § 4 des zweiten Kapitels erwähnt wurde, die Größe  $\nu$  als einfacher Zahlenkoeffizient neben der Konstanten  $h$  und ist charakteristisch für eine gegebene Strahlenart, d. h. für eine gegebene Art von Quanten. Es fehlt dabei völlig die Vorstellung von einer Zahl, die da anzeigen würde, wie oft ein gewisser Vorgang (z. B. eine Schwingung) in der Zeiteinheit stattfindet, um so mehr ein solcher Vorgang, dessen Phase sich periodisch und kontinuierlich ändert. Führen wir in (2) die Wellenlänge  $\lambda$  ein, so erhalten wir

$$\epsilon = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{h \cdot 3 \cdot 10^{10}}{\lambda} \dots \dots \dots (3)$$

Die Quantentheorie kennt nur den Buchstaben  $\epsilon$ . Die Formel (3) darf nur als eine Methode zur Berechnung des Quantum

eines Strahles betrachtet werden, der durch die der Schwingungstheorie entnommenen Größen  $\lambda$  oder  $\nu$  charakterisiert ist. Somit liefert uns Formel (3) gewissermaßen eine Methode zur Übersetzung aus der Sprache der Quantentheorie in die Sprache der Schwingungstheorie und umgekehrt. In diesem Paragraphen werden wir das Lichtquantum ausführlich und allseitig betrachten, wobei wir uns ausschließlich des CGS-Systems der Einheiten bedienen werden. Wir beginnen mit der Größe  $h$ .

Die Frequenz  $\nu$  ist von der Größenordnung 1:Zeit, wie das beispielsweise aus der Formel  $T\nu = 1$  zu sehen ist, wo  $T$  die Dauer einer Schwingung bedeutet. Die Formel (2) ergibt somit für die Plancksche Konstante  $h$  die Dimension Energie  $\times$  Zeit, die wir wie früher (Bd. I u. a.) durch die symbolische Formel

$$[h] = \text{Energie} \times \text{Zeit} = \frac{ML^2}{T} \dots \dots \dots (4)$$

zum Ausdruck bringen.

Von der gleichen Dimension ist die Größe, die man in der Mechanik als „Wirkung“ bezeichnet und die im Prinzip der kleinsten Wirkung erwähnt wird, sowie das Moment der Bewegungsgröße  $mvr$  (Kap. 3, § 3), das in der Bohrschen Theorie vom Atombau eine so große Rolle spielt. Im CGS-System ist

$$h = 6,54 \cdot 10^{-27} \text{ erg/sec} \dots \dots \dots (5)$$

siehe Formel (6) in Kap. 3, § 3. Die Wellenlängen müssen wir in den allgemeinen Formeln in Zentimetern ausdrücken, wobei wir in vielen Fällen der Bequemlichkeit halber zum Ångström  $\text{Å} = 10^{-8} \text{ cm}$  übergehen werden.

Für die Energiemenge, die in einem Quantum enthalten ist, haben wir

$$\epsilon = h\nu = \frac{hc}{\lambda(\text{cm})} = \frac{6,54 \cdot 10^{-27} \cdot 3 \cdot 10^{10}}{\lambda(\text{cm})} = \frac{1,96 \cdot 10^{-16}}{\lambda(\text{cm})} \left. \vphantom{\frac{1,96 \cdot 10^{-16}}{\lambda(\text{cm})}}} \right\} \dots (6)$$

$$= \frac{1,96 \cdot 10^{-8}}{\lambda(\text{Å})}$$

Setzen wir in (6) für  $\lambda$  verschiedene Zahlenwerte ein, so erhalten wir folgende Tabelle ( $\mu = 10^{-3} \text{ mm}$ ), siehe Kap. 2, § 1,

$\lambda$	$h\nu$ erg	$\lambda$	$h\nu$ erg
3 km	$6,5 \cdot 10^{-22}$	5000 Å	$3,90 \cdot 10^{-12}$
3 mm	$6,5 \cdot 10^{-16}$	1000	$1,95 \cdot 10^{-11}$
300 $\mu$	$6,5 \cdot 10^{-15}$	10	$1,95 \cdot 10^{-9}$
30 $\mu$	$6,5 \cdot 10^{-14}$	1	$1,95 \cdot 10^{-8}$
1 $\mu$	$1,95 \cdot 10^{-12}$	0,072	$2,73 \cdot 10^{-7}$

Somit enthält das Quantum eines mittleren Strahles im Spektrum des sichtbaren Lichtes (5000 Å) eine Energie von

$$3,9 \cdot 10^{-12} \text{ erg} \dots \dots \dots (7)$$

3 700 000 Quanten des äußersten Röntgenstrahles (0,072 Å) enthalten die Energie 1 Erg. Es ist interessant, die Größe ε des Quantums mit einer anderen sehr kleinen Energiegröße, der wir in der Physik begegnen, zu vergleichen, und zwar mit der Energie η der translatorischen Bewegung eines Atoms oder Moleküls bei 0° C. Wir wissen, daß

$$\eta = 5,621 \cdot 10^{-14} \text{ erg} \dots \dots \dots (7a)$$

ist. Es fragt sich nun: welchem λ entspricht ein Strahl, dessen Quantum gleich η ist? Setzt man (6) und (7a) einander gleich, so erhält man

$$\lambda = 3,5 \cdot 10^5 \text{ Å} = 35 \mu \dots \dots \dots (7b)$$

Dieser Strahl liegt im fernen infraroten Teil des Spektrums. Ein Quantum des äußersten Röntgenstrahles (λ = 0,072 Å) ist gleich der Energie der translatorischen Bewegung von 4 800 000 Molekülen bei 0°. Eine solche Zahl von Molekülen ist enthalten in 0,18 cmm Gas, das sich bei einem Druck von 10<sup>-9</sup> Atm. befindet, was mit modernen Pumpen leicht zu bewerkstelligen ist. Ein Quantum des sichtbaren Lichtes ist gleich der Energie der translatorischen Bewegung von etwa 70 Molekülen bei 0°.

Für das Weitere erinnern wir uns an zwei Formeln der Relativitätstheorie (Bd. IV, 2, erste Auflage):

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \dots \dots \dots (8)$$

$$\mu \text{ (g)} = \frac{E \text{ (erg)}}{c^2} = \frac{E \text{ (erg)}}{9 \cdot 10^{20}} \dots \dots \dots (8a)$$

Hier ist m<sub>0</sub> die Masse eines beliebigen ruhenden Körpers; m die Masse desselben Körpers, wenn er sich mit einer Geschwindigkeit v bewegt, c die Lichtgeschwindigkeit, E eine beliebige Energiemenge, μ die Masse dieser Energie.

Wir wenden uns zu der Frage nach der Masse μ des Quantums. Auf Grund der Formel (8a) erhalten wir

$$\mu = \frac{\epsilon}{c^2} \dots \dots \dots (8b)$$

Um die Masse μ des Quantums eines beliebigen Strahles zu berechnen, müssen wir zu der Sprache der Wellentheorie übergehen. Wir erhalten, siehe (5),

$$\mu = \frac{\epsilon}{c^2} = \frac{h\nu}{c^2} = \frac{h}{c\lambda} = \frac{6,54 \cdot 10^{-27}}{3 \cdot 10^{10} \lambda \text{ (cm)}} = \frac{2,2 \cdot 10^{-37}}{\lambda \text{ (cm)}} = \frac{2,2 \cdot 10^{-29}}{\lambda \text{ (Å)}} \text{ g} \quad (9)$$

Diese Formel gibt die Möglichkeit, die Masse des Quantums eines beliebigen, durch die in Ångström ausgedrückte Wellenlänge  $\lambda$  charakterisierten Strahles (in Gramm) zu berechnen. Diese Masse erweist sich sogar für den äußersten Röntgenstrahl von  $\lambda = 0,07 \text{ \AA}$  als sehr gering. Doch ist es interessant, die Masse  $\mu$  eines Quantums mit der kleinsten uns bekannten Masse zu vergleichen, der Masse  $m$  des Elektrons, die 1840 mal kleiner ist als die Masse  $M$  (H) des Wasserstoffatoms. Es ist  $M$  (H) =  $\frac{1}{N} g$ , wo  $N$  die Avogadrozahl (Bd. I)  $6,06 \cdot 10^{23}$  bedeutet.

Auf diese Weise erhalten wir

$$m = \frac{1}{1840} M(\text{H}) = \frac{1}{1840 \cdot 6,06 \cdot 10^{23}} = 0,9 \cdot 10^{-27} \text{ g} \dots (9a)$$

Wir wollen mit  $\bar{\lambda}$  die Wellenlänge des Strahles bezeichnen, dessen Quantum eine Masse gleich der eines Elektrons besitzt. Man ermittelt  $\bar{\lambda}$  leicht, indem man (9) gleich (9a) setzt und in die Formel (9)  $\bar{\lambda}$  für  $\lambda$  einführt. Doch werden wir später für  $\bar{\lambda}$  eine Formel brauchen; deshalb verfahren wir etwas anders. Wir entnehmen aus (9) die Gleichung  $\mu = h : c \lambda$ , setzen  $\bar{\lambda}$  für  $\lambda$  und diesen Ausdruck gleich der Masse  $m$  des Elektrons. Wir erhalten

$$\frac{h}{c \bar{\lambda}} = m \dots \dots \dots (9b)$$

woraus

$$\bar{\lambda} = \frac{h}{c m} \text{ cm} = \frac{h 10^8}{c m} \text{ \AA} \dots \dots \dots (10)$$

Setzen wir  $h$ ,  $c$  und  $m$ , siehe (5) und (9a), ein; es wird

$$\bar{\lambda} = \frac{6,54 \cdot 10^{-27} \cdot 10^8}{3 \cdot 10^{10} \cdot 0,9 \cdot 10^{-27}} = 0,0243 \text{ \AA} \dots \dots \dots (10a)$$

Die diesem Strahl entsprechende Frequenz  $\nu$  ist

$$\bar{\nu} = \frac{c}{\bar{\lambda} \text{ (cm)}} = \frac{c \cdot 10^8}{\bar{\lambda} \text{ (\AA)}} = \frac{3 \cdot 10^{10} \cdot 10^8}{0,0243} = 1,2 \cdot 10^{20} \dots \dots (10b)$$

Somit besitzt das Quantum eines Strahles, dessen Wellenlänge  $\bar{\lambda} = 0,024 \text{ \AA}$  ist, eine Masse gleich der Masse eines Elektrons. Das ist ein Strahl, der zweifellos existiert. Er liegt im Spektrum etwas hinter den äußersten Strahlen, deren Wellenlänge mehr oder weniger genau gemessen werden konnte ( $\bar{\lambda} = 0,072 \text{ \AA}$ ). Er gehört den  $\gamma$ -Strahlen an, die von radioaktiven Körpern ausgesandt werden (Bd. IV, 2, erste Auflage). Zweifellos erstreckt sich das Spektrum der  $\gamma$ -Strahlen um viele Oktaven über die Röntgenstrahlen hinaus; man nennt es zuweilen das Spektrum der Ultra-Röntgenstrahlen. Wie wir sehen,



lassen sich die Massen der Quanten der Röntgenstrahlen mit der Masse des Elektrons vergleichen, und gibt es unter den  $\gamma$ -Strahlen solche, deren Quantenmassen größer sind als die Masse des Elektrons. Doch ist z. B. die Masse eines Quantum des sichtbaren Lichtes etwa 200 000 mal kleiner als die Masse des Elektrons. Den gleichen Wert (10a) für  $\bar{\lambda}$  hätten wir gefunden, wenn wir (9) und (9a) einander gleich gesetzt hätten, doch würden wir dann nicht den interessanten Ausdruck (10) gewonnen haben, den wir noch brauchen werden.

Wir wenden uns zu der Frage nach der Bewegungsgröße oder dem Impuls  $K$  des Lichtquantums. Diese Größe (Bd. I) ist gleich dem Produkt aus der Masse des Körpers und der Geschwindigkeit seiner Bewegung. Man erhält daraus, daß das Lichtquantum die Bewegungsgröße, siehe (8 b),

$$K = \mu c = \frac{\epsilon}{c^2} c = \frac{\epsilon}{c} \dots \dots \dots (11)$$

besitzt. Diese Formel ist sehr wichtig. Um das  $K$  für einen gegebenen Strahl zu berechnen, müssen wir von neuem zu der Sprache der Wellentheorie übergehen. Wir erhalten dabei (in CGS-Einheiten):

$$K = \frac{\epsilon}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda(\text{cm})} = \frac{h \cdot 10^8}{\lambda(\text{\AA})} = \frac{6,54 \cdot 10^{-27} \cdot 10^8}{\lambda(\text{\AA})} \left. \vphantom{\frac{h}{\lambda(\text{cm})}}} \right\} (12)$$

$$= \frac{6,54 \cdot 10^{-19}}{\lambda(\text{\AA})} \text{ g cm/sec}$$

Zu einem sonderbaren Resultat führt ein Vergleich zwischen der Bewegungsgröße eines Quantum mit der Bewegungsgröße  $K(\text{H}_2)$  eines Wasserstoffmoleküls, dessen Masse  $2 : N$  (Avogadrozahl) =  $2 : 6,06 \cdot 10^{23}$  (in Gramm) beträgt. Wir setzen ihre Geschwindigkeit gleich  $2000 \text{ m/sec} = 2 \cdot 10^3 \text{ cm/sec}$ , was einer Temperatur von  $46^\circ \text{ C}$  entspricht. Man erhält

$$K(\text{H}_2) = \frac{2 \cdot 2 \cdot 10^5}{6,06 \cdot 10^{23}} = 6,6 \cdot 10^{-19} \text{ g cm/sec} \dots (12a)$$

Diese Zahl ist zufällig nahe gleich dem Zähler des letzten Ausdrucks in (12). Dies besagt, daß das Quantum eines Röntgenstrahls von  $\lambda = 1 \text{ \AA}$  etwa die gleiche Bewegungsgröße besitzt wie das Wasserstoffmolekül bei  $46^\circ \text{ C}$ . Die Wellenlänge  $\lambda = 1 \text{ \AA}$  entspricht annähernd dem charakteristischen Strahl  $K\alpha_1$  des Broms sowie einem der  $L$ -Strahlen des Quecksilbers (Kap. 6, § 4).

Bestimmen wir ferner die Wellenlänge  $\lambda'$  eines Strahles, bei dem die Bewegungsgröße  $K$  des Quantum der Bewegungsgröße des Elek-

trons gleich ist, das sich um den Kern eines Wasserstoffatoms auf der dem Kern zunächst gelegenen Bahn bewegt. Wir sahen in Kap. 3, § 3, daß die Geschwindigkeit dieses Elektrons

$$v_0 = 2,19 \cdot 10^8 \text{ cm/sec}$$

ist. Daher beträgt die Bewegungsgröße dieses Elektrons, siehe (9a),

$$K(\text{Elektr. in H}) = m v_0 = 0,9 \cdot 10^{-27} \cdot 2,19 \cdot 10^8 \text{ g cm/sec} \dots \quad (12b)$$

Vergleicht man (12) mit (12b) und setzt in (12)  $\lambda'$  für  $\lambda$  ein, so hat man

$$\frac{6,54 \cdot 10^{-19}}{\lambda' (\text{Å})} = 0,9 \cdot 10^{-27} \cdot 2,19 \cdot 10^8 \dots \dots \dots \quad (12c)$$

und daraus

$$\lambda' = \frac{6,54 \cdot 10^{-19}}{0,9 \cdot 10^{-27} \cdot 2,19 \cdot 10^8} = 3,3 \text{ Å} \dots \dots \dots \quad (12d)$$

Dies ist die Wellenlänge der Röntgenstrahlen der *K*-Gruppe des Calciums und auch verschiedener Strahlen der *L*-Gruppe des Tellurs, Zinns, Indiums, Cadmiums und Silbers. Somit ist die Bewegungsgröße der Quanten dieser Strahlen gleich der Bewegungsgröße des Elektrons auf der Normalbahn des Wasserstoffatoms.

**§ 2. Charakteristik des Kampfes zwischen den zwei Lichttheorien.**

Im vorhergehenden Paragraphen haben wir den Energievorrat, die Masse und die Bewegungsgröße (Impuls) jener Lichtquanten, deren Strom nach der von Einstein begründeten Theorie das Wesen der Strahlungsenergie darstellen soll, einer ausführlichen Betrachtung unterworfen. Diese Theorie soll an Stelle der Theorie der Schwingungen, die sich im Raume fortpflanzen, treten. Zu letzterer gehören die Größen: Frequenz  $\nu$ , Periode  $T$  ( $\nu T = 1$ ), Amplitude, Wellenlänge  $\lambda$  und Bezeichnungen wie Wellenfläche, optische Länge eines Strahles, Wegdifferenz zweier Strahlen und Prinzipien wie das von Huyghens. Alle diese Größen, Bezeichnungen usw. sind der Quantentheorie fremd. Nur die Größe  $\nu$  gehört zur Grundlage dieser Theorie, doch, wie bereits erwähnt, erscheint sie lediglich als Koeffizient, der die verschiedenen Quanten voneinander unterscheidet. Der verständliche, physikalische Sinn, den die Größe  $\nu$  als Frequenz in der Schwingungstheorie besitzt, fehlt hier vollkommen.

Vor allem wollen wir zeigen, wie die beiden erwähnten Theorien sich zum Begriff der Intensität eines Stromes von Strahlungsenergie verhalten, die durch die z. B. in Erg ausgedrückte Energiemenge charakterisiert wird, welche in einer Sekunde durch die Fläche eines Quadratzentimeters senkrecht zur Stromrichtung fließt. Wir wissen (Bd. II), daß nach der

Wellentheorie die Intensität für eine gegebene Art von Strahlen, d. h. für gegebene  $\nu$  oder  $\lambda$ , dem Quadrat der Schwingungsamplitude proportional ist. Bei gegebener Amplitude hängt die Intensität von  $\nu$  (oder  $\lambda$ ) ab, doch bietet diese Abhängigkeit nur geringes Interesse und spielt bei der Erklärung von verschiedenen physikalischen Erscheinungen fast gar keine Rolle. Dies hängt auch damit zusammen, daß die heterochrome Photometrie vorläufig noch wenig entwickelt ist. Jedenfalls ist es klar, daß ein sehr heller roter oder sogar infraroter Strom von Strahlen eine bedeutend größere Intensität besitzen kann, als ein schwacher blauer oder violetter, obwohl letzterer eine größere Frequenz  $\nu$  besitzt als der erste. Man denke bloß an die Energieverteilung in der Strahlung eines absolut schwarzen Körpers (Bd. II) sogar bei einer Temperatur von mehreren tausend Grad. Stellen wir uns irgend eine Wirkung vor, die der Strom der Strahlungsenergie ausübt und die zweifellos ihrem Wesen nach von der Intensität des Stromes abhängen muß, d. h. von etwas, das man bei den sichtbaren Strahlen mit „Lichtstärke“ bezeichnet. Es ist völlig klar, daß eine solche Wirkung nach der Schwingungstheorie von der Schwingungsamplitude abhängen muß, und daß die Art der Strahlen ( $\nu$  oder  $\lambda$ ) eine relativ wenig interessante und ganz untergeordnete Rolle spielt. Ein intensives rotes Licht muß unbedingt eine bedeutend stärkere Wirkung ausüben als ein schwaches violettes Licht.

Die Quantentheorie gibt auf die Frage nach der Intensität des Stromes der Strahlungsenergie eine ganz andere Antwort. Für eine gegebene Art von Strahlen, d. h. für gegebene Quantengrößen  $\epsilon$ , muß die Intensität der Stromdichte dieser Quanten proportional sein, d. h. der Anzahl der Quanten, die zu einer gegebenen Zeit sich in der Volumeneinheit, z. B. in einem Kubikzentimeter, befinden. Gleichzeitig muß aber die Intensität der Wirkung des Stromes in hohem Grade von der Art der Strahlen abhängen, d. h. von der Größe  $\epsilon$  der Quanten selbst, von der Energiemenge, die jedes einzelne Quantum enthält. Somit führen uns die beiden Theorien in der Frage nach der Intensität der Strahlungsenergie zu zwei völlig verschiedenen Bildern: nach der Wellentheorie haben wir es mit dem Quadrat der Schwingungsamplitude zu tun, nach der Quantentheorie mit der Anzahl der Quanten pro Volumeneinheit; nach der Wellentheorie spielt die Art der Strahlen fast keine Rolle, in der Quantentheorie ist die große Bedeutung der Strahlenart ohne weiteres verständlich.

Es ist vielleicht von Nutzen, sich folgendes Bild, das der Quantentheorie angehört, einzuprägen: die roten Strahlen stellen einen Strom von feinem Schrot dar; die violetten Strahlen einen Strom von grobem Schrot; die äußersten ultravioletten Strahlen einen Strom von Flintenkugeln; die Röntgenstrahlen einen Strom von Kanonenkugeln nach zunehmender

Größe; endlich die Ultra - Röntgenstrahlen, d. h. die  $\gamma$ -Strahlen, einen Strom von Geschossen aus schweren Belagerungsgeschützen.

Wir sind heute Zeugen eines Kampfes zwischen zwei Lichttheorien, der strenggenommen bereits 20 Jahre währt (seit 1905), und dessen Ende vorläufig noch nicht abzusehen ist. Dieser Kampf zwischen der Theorie der (elektromagnetischen) Schwingungen und der Quantentheorie erinnert uns lebhaft an den Kampf, der sich hauptsächlich in der ersten Hälfte des vergangenen Jahrhunderts zwischen der Wellentheorie (in ihrer ursprünglichen Fassung der elastischen Ätherschwingungen) und der Strömungstheorie von Newton abgespielt hat. Daß an Stelle von Huyghens und Fresnel jetzt Maxwell und H. A. Lorentz und an Stelle von Newton - Einstein getreten ist, spielt keine wesentliche Rolle. Vor uns steht die Grundfrage: wie finden sich die beiden heute streitenden Theorien mit der Aufgabe ab, die verschiedenen Erscheinungen der Strahlungsenergie zu erklären? Wie kann überhaupt dieser Kampf charakterisiert werden? Die Antwort auf diese Frage zeigt uns, daß der vor unseren Augen sich abspielende Kampf ein äußerst sonderbares, in der Geschichte der Physik (und vielleicht auch aller anderen Wissenschaften) ein noch nicht dagewesenes Bild darbietet. Allgemein pflegte ein Kampf zwischen zwei Theorien, der alten *A* und der neuen *B*, die zur Erklärung einer gewissen Gruppe von zweifellos miteinander verwandten Erscheinungen dienten, mehr oder weniger nach folgendem Programm zu verlaufen. Beide Theorien konnten, recht oder schlecht, alle oder wenigstens den größten Teil von Erscheinungen der gegebenen Gruppe erklären. Vielleicht genügten einige dieser Erklärungen nicht vollkommen, verlangten Zusatzhypothesen oder erwiesen sich überhaupt als ungenügend. Jedenfalls bezogen sich aber beide Theorien auf die gleiche Gruppe von Erscheinungen. In welchem Falle galt denn der Kampf als entschieden und trat die neue Theorie *B* an Stelle der alten *A*, von der sich die Wissenschaft lossagen mußte? Die Geschichte der Physik (und wahrscheinlich auch der anderen Wissenschaften) lehrt, daß dies dann geschah, wenn die Erklärungen der Theorie *B* sich als einfacher, klarer, genügender erwiesen und weniger Zusatzhypothesen verlangten als die Erklärungen der Theorie *A*. Ferner, wenn die Theorie *B* weiter ging als die Theorie *A*, d. h. auch solche Erscheinungen zu deuten vermochte, die für die Theorie *A* als unerklärlich erschienen; wenn die Theorie *B* neue Erscheinungen voraussagte, die dann experimentell tatsächlich nachgewiesen wurden, von der Theorie *A* aber nicht erklärt werden konnten. Endlich traten auch nicht selten als entscheidendes Moment zwei miteinander nicht übereinstimmende Voraussagen der beiden Theorien bezüglich des qualitativen oder quantitativen Charakters irgend einer Erscheinung auf, wobei das Experiment die Voraussage der Theorie *B* bestätigte. Für den letzteren Fall kann als

Beispiel der Versuch von Foucault (Bd. II), der Vergleich zwischen den Geschwindigkeiten des Lichtes in Luft und in Wasser, dienen. So ist das übliche Bild des Kampfes zwischen zwei Theorien in der Physik und wahrscheinlich auch in allen anderen, besonders den Naturwissenschaften.

Ein gänzlich anderes, noch nicht dagewesenes und man kann wohl sagen kuriose Bild bietet uns der jetzige Kampf zwischen der Wellen- und der Quantentheorie der Strahlungsenergie. Es handelt sich dabei wesentlich um folgendes. Alle Erscheinungen der Strahlungsenergie müssen in zwei Gruppen eingeteilt werden, die jedoch so eng miteinander zusammenhängen, daß kein Zweifel darüber herrschen kann, daß alle Erscheinungen beider Gruppen auf dem gleichen Boden entstehen und auf Grund ein und derselben Hypothese über das Wesen der Strahlungsenergie erklärt werden müssen. Wir wollen diese zwei Gruppen von Erscheinungen als die erste und die zweite Gruppe bezeichnen. Die erste Gruppe bildet die unermeßliche Mannigfaltigkeit von Erscheinungen, die wir bei der freien Ausbreitung der Strahlungsenergie beobachten, d. h. fast die ganze Optik des 19. Jahrhunderts. Hierher gehören: die Reflexion, die Brechung, Dispersion, Interferenz, Diffraction, Polarisation und die doppelte Strahlenbrechung. Als besonders charakteristisch unterstreichen wir die Interferenz und die Polarisation. Es ist bekannt (Bd. II), wie glänzend die Wellentheorie sich mit der Aufgabe abfand, die geringsten Einzelheiten dieser Erscheinungen zu erklären, wie sie neue Erscheinungen voraussagte, z. B. die konische Refraktion in zweiachsigen Kristallen (Bd. II). Zur zweiten Gruppe gehören alle Erscheinungen, die mit der Emission und der Absorption der Strahlungsenergie zusammenhängen; sie treten in den Atomen und den Molekülen der Materie auf. Die Quantentheorie vermag diese Erscheinungen ebenso erfolgreich zu erklären, wie die Wellentheorie die Erscheinungen der ersten Gruppe.

Doch als besonders wichtig und charakteristisch für die jetzige Lage der Frage nach der Strahlungsenergie erscheint folgende Tatsache, die eben etwas ganz Neues und nicht Dagewesenes darstellt. Die Wellentheorie, die so glänzend die Erscheinungen der ersten Gruppe erklärt, erweist sich als vollkommen unvernünftig, irgend eine plausible Deutung für die Erscheinungen der zweiten Gruppe zu liefern. Diese Erscheinungen erweisen sich vom Standpunkt der Wellentheorie nicht nur als unverständlich, sondern, man kann sagen, als sinnlos, der elementarsten, auf die Grundlagen dieser Hypothese angewandten Logik widersprechend. Umgekehrt weiß die Quantentheorie, die so leicht und elegant die Erscheinungen der zweiten Gruppe erklärt, nicht einmal, wie sie an die Erscheinungen der ersten Gruppe herantreten soll. In der Tat: es fliegen

einzelne Quanta, Fetzen von Strahlungsenergie, die über verschiedene Energievorräte verfügen und sozusagen von ungleicher Größe sind. Es ist unmöglich, sich vorzustellen, wie man, von diesem Bilde ausgehend und ohne irgendwelche komplizierte und vorläufig jedenfalls niemand bekannte Zusatzhypothesen einzuführen, zu solchen Erscheinungen gelangen kann, wie die Interferenz und die Polarisation.

Auf welche Weise vermögen sich begegnende Quantenströme einander zu stärken oder zu schwächen, d. h. sich dichter oder weniger dicht zu verteilen, ohne dabei die Energiemengen, die auf die einzelnen Quanten entfallen, zu verändern, denn eine solche Veränderung der Größe  $\epsilon$  würde dem Übergang einer Strahlenart in eine andere, für sichtbare Strahlen z. B. einer Änderung der Färbung, entsprechen. Das Verschmelzen von mehreren Quanten oder die Zersplitterung eines Quantum ergibt entsprechend eine Verschiebung des Strahles im Spektrum nach der Seite der Röntgen- oder nach der Seite der infraroten Strahlen, dabei ohne Änderung der Stromintensität. In gleichem Maße gilt das Gesagte auch für Erscheinungen, wie z. B. die der geradlinigen Polarisation der Strahlen. Es ist unbegreiflich, wie eine Drehung des Strahles um sich selbst um  $90^\circ$  auf sein weiteres Schicksal, auf alles, was mit ihm bei Reflexion, Brechung, Durchgang in Kristallen (Bd. II) usw. geschieht, einen so großen Einfluß ausüben kann.

Somit hat jede der beiden Theorien ihr Gebiet von Erscheinungen, auf dem sie, wie man sagen kann, als ideal erscheint und unumschränkt herrscht. Bis zur jüngsten Zeit waren die beiden Gebiete so streng voneinander getrennt, daß es schwer fiel, eine Erscheinung der Strahlungsenergie anzugeben, die von beiden Theorien erklärt werden konnte. Denken wir uns zwei Körper  $M$  und  $N$  in einem beliebigen Abstand voneinander. Alles, was in  $M$  und in  $N$  vorgeht, ist das Gebiet der Quantentheorie, während alles, was zwischen  $M$  und  $N$  liegt, zum Reich der Wellentheorie gehört. Anders ausgedrückt: der Anfang und das Ende des Stromes der Strahlungsenergie gehören den Quanten, die Mitte den Schwingungen und Wellen. Dabei ist es aber klar, daß es nicht zulässig ist, zwei Hypothesen von ganz verschiedenem Charakter für verschiedene Teile von zweifellos ein und derselben Erscheinung einzuführen. Angenommen,  $M$  sende Quanten aus und  $N$  absorbiere Quanten, während wir zwischen  $M$  und  $N$  eine sich ausbreitende schwingende Bewegung mit ihren Wellenflächen haben. Man fragt sich, wie denn die Quanten, die aus den Atomen des Körpers  $M$  herausfliegen, sich zu Wellenflächen aufrollen und wie diese Flächen, wenn sie an die Atome des absorbierenden Körpers  $N$  gelangen, sich wieder zu Quanten zusammenziehen. Wir fügen noch eine Reihe von Bemerkungen hinzu.

Die reine Quantentheorie weist eine Vorstellung von jedweden schwingenden Bewegungen, die in den Erscheinungen der Strahlungs-

energie eine Rolle spielen sollen, zurück. Doch wissen wir, daß die Hertz'schen Strahlen eine der Arten der Strahlungsenergie darstellen und sich nur quantitativ von anderen Arten, z. B. von den sichtbaren Strahlen, den Röntgenstrahlen usw., unterscheiden. Dabei ist es aber vollkommen klar, daß die Quelle dieser Strahlen, die elektrische Entladung, den Charakter einer Schwingung besitzt; mit Hilfe eines schnell rotierenden Spiegels kann man die einzelnen Schwingungen (Versuche von Feddersen, Bd. IV, 2, erste Auflage) unmittelbar sehen. Also haben wir in der Antenne eine kontinuierliche Reihe von Schwingungen, die eng miteinander zusammenhängen; es breiten sich aber nach allen Seiten nicht etwa ebensolche Schwingungen aus, sondern einzelne, voneinander unabhängige Quanten. Wie soll man ihre Entstehung verstehen?

Als größtes Schmerzenskind erscheint jedoch in der Quantentheorie die Frage: was stellen denn die Quanten tatsächlich dar? Wie ist ihre Gestalt, wie ihre Größe? Auf diese Fragen gibt es keine Antwort; wir wissen lediglich, daß das Quantum nicht einfach eine bestimmte Energiemenge „enthält“ (an eine solche Vorstellung sind wir ja gewöhnt), sondern aus einer bestimmten Menge, aus einem fliegenden Fetzen Strahlungsenergie tatsächlich „besteht“. Es gibt keine Möglichkeit, sich die Form und die Größe des Quantums vorzustellen. Unwillkürlich denkt man sich die Quanten in Gestalt von winzigen Kügelchen, deren Strom durch verschiedene Körper, z. B. durch die Pupille bis zur Netzhaut des Auges, dringen kann. Wir sahen jedoch, daß gewisse Überlegungen (von H. A. Lorentz, Kap. 2, § 4) zu dem Resultat führen, daß die Quanten enorme Dimensionen besitzen müssen, daß ihre Querschnitte die Dimensionen der Objektive von großen Fernrohren übertreffen. Andere Überlegungen ergeben wiederum, daß der Querschnitt des Quantums nicht so gar groß ist, daß aber seine Länge nach Metern gemessen wird. Hier ist vorläufig alles dunkel, unverständlich und muß für die Quantentheorie als großes Minus gebucht werden. Übrigens muß man im Auge behalten, daß auch die Wellentheorie in ihrer modernen Gestalt als völlig unverständlich erscheint, wenn man an die elektromagnetischen Schwingungen im absoluten Vakuum denkt, in dem es keinen Äther gibt und der, sollte er vorhanden sein, bei diesen Schwingungen gar keine Rolle spielen würde. Somit hat jede dieser beiden Theorien ihr eigenes Gebiet von Erscheinungen, die sie auf ganz ideale Art zu erklären vermag; auf dem anderen Gebiet ist aber jede von ihnen machtlos. Außerdem hat aber jede auch ihre schwachen Seiten, Fragen, an denen sie laboriert.

Es ist leicht, auf eine Erscheinung hinzuweisen, die, wenn sie für sich allein beobachtet werden könnte, die Frage zu lösen imstande wäre, ob vom Emissionszentrum Wellen oder Quanten ausgehen. Auf Grund des Gesetzes der (vektorialen) Erhaltung der Bewegungsgröße  $K$  wissen wir, daß unter Einwirkung von inneren Kräften die gesamte Bewegungs-

größe eines Systems von Körpern sich nicht verändern kann. Löst sich ein Teil (Masse  $m$ ) eines Körpers mit einer Geschwindigkeit  $v$  los, so muß der übriggebliebene Teil (Masse  $M$ ) eine Geschwindigkeit  $V$  in Richtung entgegengesetzt der Geschwindigkeit  $v$  erlangen, wobei der absoluten Größe nach  $MV = mv$  ist; darauf beruht der sogenannte Rückstoß bei Gewehren, Geschützen usw. Sendet ein Atom ein Quantum aus, das, wie wir sahen, eine gewisse Masse besitzt, siehe (9), so fliegt das Quantum in irgend einer bestimmten Richtung, was eben zur Bezeichnung Nadelstrahlung oder Punktstrahlung, siehe Kap. 2 am Ende des § 5, geführt hat. Das Quantum verläßt das Atom, wobei es eine Bewegungsgröße  $K = \varepsilon \cdot c$ , siehe (11), besitzt, und eine gleiche Bewegungsgröße muß auch das Atom erlangen, d. h. es muß in Richtung entgegengesetzt der Bewegung des Quantums ebenfalls in Bewegung geraten. Die (elektromagnetische) Wellentheorie führt uns auch zu dem Resultat, daß die Strahlungsenergie eine Bewegungsgröße besitzt und daß daher ein einseitig ausstrahlender Körper einen Stoß (Impuls) in Richtung entgegengesetzt der Emission erleiden muß. Jedoch strahlt das freie Atom nach allen Seiten aus und wird daher in Ruhe verbleiben, d. h. es erleidet keinen Impuls. Leider ist es nicht möglich, die Strahlung eines einzelnen freien Atoms zu beobachten und somit die Frage zu lösen, ob sie von einem „Rückstoß“ begleitet wird oder nicht. Man kann wohl sagen, daß bis jetzt noch kein Experiment erdacht wurde, dem es beschieden wäre, im 20. Jahrhundert dieselbe entscheidende Rolle zu spielen, wie sie unter analogen Bedingungen im 19. Jahrhundert dem Versuch von Foucault zugefallen war.

**§ 3. Das Dopplersche Prinzip.** Der in § 2 besprochene Kampf zwischen den beiden Theorien wäre beendet, wenn es einer von ihnen gelingen könnte, das Gebiet der anderen zu erobern, d. h. wenn die Wellentheorie es zustande brächte, alle Erscheinungen, die mit der Emission und der Absorption der Strahlungsenergie zusammenhängen, zu erklären, oder die Quantentheorie zeigen könnte, wie man die bei der Ausbreitung der Strahlen beobachteten Erscheinungen zu deuten hat, die von der Wellentheorie so vollkommen und relativ so einfach erklärt werden. Unentwegt werden bald von der einen, bald von der anderen Seite Versuche unternommen, in das fremde Gebiet einzudringen. Von einem völligen Erfolg, von definitiv erlangten Resultaten kann vorläufig nicht die Rede sein. Von einem, bis jetzt wohl einzigen, erfolgreichen Versuch wollen wir etwas ausführlicher sprechen. Es ist hier die Erklärung gemeint, die der Schweizer Forscher E. Schrödinger (1922) auf Grund der Quantentheorie für das Dopplersche Prinzip (Bd. I und II) gegeben hat. Der genannte Forscher hat eine ziemlich weitläufige Ableitung gebracht, die ihn zu der komplizierten Formel geführt



hat, die das Relativitätsprinzip für das Dopplersche Prinzip geliefert hat. Da für uns nur der Grundgedanke, der die Möglichkeit gibt, dies Prinzip auf Grund der Quantentheorie zu erklären, von Wichtigkeit ist, können wir uns mit einer ganz vereinfachten Ableitung begnügen, indem wir den einfachsten Fall, der Anwendung des Dopplerschen Prinzips, betrachten. In der Sprache der Wellentheorie besteht dies Prinzip in seiner Anwendung auf die Erscheinungen der Strahlungsenergie, im einfachsten Fall in folgendem. Es sei  $A$  (Fig. 55) ein ausstrahlendes

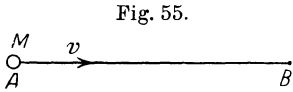


Fig. 55.

Atom; in  $B$  befindet sich der Beobachter. Sind  $A$  und  $B$  in Ruhe und sendet das Atom  $A$  monochromatische Strahlen von einer Frequenz  $\nu$  aus, so werden auch den Beobachter  $B$  Strahlen von der gleichen Fre-

quenz  $\nu$  erreichen. Nehmen wir jetzt an, die Quelle  $A$  bewege sich mit einer Geschwindigkeit  $v$  auf  $B$  zu, wobei  $v$  im Verhältnis zur Ausbreitungsgeschwindigkeit  $c$  der Strahlen sehr klein sei. In diesem Falle werden die Strahlen, die den Beobachter  $B$  erreichen, nicht mehr die Frequenz  $\nu$ , sondern eine etwas größere,  $\nu'$ , besitzen; wir wollen die Bezeichnung  $\nu' - \nu = \Delta \nu$  einführen. Dann führt uns das Dopplersche Prinzip zu der einfachen Formel

$$\frac{\Delta \nu}{\nu} = \frac{v}{c} \dots \dots \dots (13)$$

Es ist nicht schwer, eine allgemeinere Formel abzuleiten, erstens für den Fall, wo  $v : c$  keine sehr kleine Größe ist und zweitens für den Fall, daß die Richtung der Geschwindigkeit  $v$  der Bewegung der Quelle mit der Richtung  $AB$  einen beliebigen Winkel einschließt. Das Relativitätsprinzip führt uns (Bd. IV, 2, erste Auflage) zu einer komplizierteren Formel, die sich jedoch in dem betrachteten einfachen Fall auf die Formel (13) zurückführen läßt. Denkt man an die Ableitung der allgemeinen Formel von Doppler in Bd. I (ohne das Relativitätsprinzip), so müßte es scheinen, als gehöre diese Frage vollkommen dem Gebiet von Erscheinungen an, die ausschließlich auf Grund der Wellentheorie erklärt werden können. Wir bringen die vereinfachte Ableitung von E. Schrödinger. Vor allem übersetzen wir die Formel (13) in die Sprache der Quantentheorie. Wir multiplizieren den Zähler und den Nenner des ersten Bruches mit der Planckschen Konstante  $h$ ; berücksichtigen wir, daß  $h \nu = \varepsilon$  und  $h \Delta \nu = \Delta \varepsilon$  ist, so erhalten wir

$$\frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon} = \frac{v}{c} \dots \dots \dots (14)$$

Hier sind  $\varepsilon$  die Quanten, die aus dem Atom  $A$  herausfliegen, wenn es sich in Ruhe befindet, und die in diesem Falle den Beobachter  $B$

erreichen. Doch das Atom  $A$  bewegt sich mit einer Geschwindigkeit  $v$  auf  $B$  zu, und es wird daher das aus ihm in der Richtung  $AB$  herausfliegende Quantum, wie wir gleich sehen werden, um eine gewisse Größe  $\Delta \varepsilon$  zunehmen. Diese Größe müssen wir nun bestimmen. Es ist uns bekannt, daß bei einem ruhenden Atom das Quantum  $\varepsilon$ , wie dies die Bohrsche Theorie (Kap. 3) zeigt, auf Kosten der inneren Atomenergie entsteht. Bewegt sich das Atom, so nimmt seine Bewegungsgröße  $Mv$ , wo  $M$  seine Masse ist, infolge des „Rückstoßes“ um eine Größe ab, gleich der Bewegungsgröße des Quantums, die  $\varepsilon : c$ , siehe § 11, beträgt. Auf diese Weise erhält man die Gleichung

$$- \Delta (Mv) = \frac{\varepsilon}{c} \dots \dots \dots (14a)$$

Die Geschwindigkeit des Atoms und folglich auch seine kinetische Energie sind bei der Emission des Quantums infolge des Rückstoßes kleiner geworden. Die verlorene Energie muß im Quantum erscheinen, das um eine gewisse Größe  $\Delta \varepsilon$  zunimmt, und es ist also

$$- \Delta \left( \frac{1}{2} Mv^2 \right) = \Delta \varepsilon \dots \dots \dots (14b)$$

Wir vernachlässigen jetzt die Veränderung der Masse  $M$  des Atoms, die nach dem Relativitätsprinzip die Änderung der Geschwindigkeit desselben begleiten mußte. Dann ergeben (14a) und (14b)

$$- M \Delta v = \frac{\varepsilon}{c} \quad \text{und} \quad - Mv \Delta v = \Delta \varepsilon \dots \dots (14c)$$

Teilen wir die zweite Gleichung durch die erste, so erhalten wir

$$v = \frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon} c \dots \dots \dots (14d)$$

oder

$$\frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon} = \frac{v}{c} \dots \dots \dots (15)$$

Das ist eben die Formel (14), die das Dopplersche Prinzip ausdrückt. Setzt man in ihr  $\varepsilon = h\nu$  und  $\Delta \varepsilon = h \Delta \nu$  und kürzt mit  $h$ , so hat man die Formel (13), d. h. das Dopplersche Prinzip in der Sprache der Wellentheorie. Es sei erwähnt, daß E. Schrödinger auch den allgemeinen Fall betrachtet, wo die Geschwindigkeit  $v$  des Atoms mit der Richtung  $AB$  einen beliebigen Winkel einschließt. Es könnte scheinen, als ließen sich alle diese Ausführungen auch auf den Fall des ruhenden Atoms  $A$  anwenden. Dies trifft nicht zu; die zweite der Formeln (14c) zeigt, daß bei  $v = 0$  auch  $\Delta \varepsilon = 0$  wird. Es hängt das damit zusammen, daß ein ruhendes Atom eine kinetische Energie (der Bewegung) gleich Null besitzt, die nicht kleiner werden kann, da sie ihrem Wesen nach keine negative Größe sein kann. Die allgemeine

Theorie von Schrödinger betrachtet die relative Bewegung der Quelle  $A$  und des Beobachters  $B$  und führt zu den Formeln der Relativitätstheorie, die erstmals von Einstein abgeleitet wurden.

**§ 4. Versuche, eine Brücke zwischen den beiden Theorien zu bauen.** Wir haben in § 2 eine Charakteristik des heutigen Kampfes zwischen den zwei Theorien des Lichtes (der Strahlungsenergie), der Wellen- und der Quantentheorie, gegeben. Wir sahen, daß jede Theorie einen bestimmten Teil der Erscheinungen der Strahlungsenergie vorzüglich zu deuten weiß, doch gänzlich unvermögend ist, die Entstehung des übrigen Teiles derselben Erscheinungen zu erklären. In § 3 betrachteten wir einen erfolgreichen Versuch, wo es der Quantentheorie gelungen ist, einen Zipfel des fremden Gebiets zu besetzen. In den letzten paar Jahren ist eine große Zahl von Arbeiten erschienen, die es sich zum Ziel setzten, eine Brücke zwischen den beiden Theorien zu schlagen, auf irgend eine Weise die Spaltung der grundlegenden Vorstellungen, die heute den wichtigsten Abschnitt der Physik entstellt, aus der Welt zu schaffen. Die Arbeiten, die zu diesem Zweck ausgeführt wurden, weisen vier Richtungen auf.

I. Die Forscher versuchen, die einfache Quantentheorie durch solche Zusatzhypothesen zu ergänzen, die es ermöglichen könnten, die Erscheinungen der Reflexion, Brechung, Dispersion, Interferenz, Diffraction und Polarisation zu erklären. In erster Linie mußte man der Größe  $\nu$ , der Schwingungsfrequenz in der Wellentheorie, in bezug auf das Lichtquantum einen verständlichen Sinn verleihen, indem man mit dem Quantum die Vorstellung von einer gewissen periodischen Erscheinung verband.

II. Die zweite Richtung wird durch Versuche charakterisiert, beide Theorien zu einem Ganzen zu vereinigen, wobei die gleichzeitige Existenz sowohl von Quanten als auch von Wellen zugestanden wird.

III. Es werden dem Wesen nach ganz neue Theorien in Vorschlag gebracht.

IV. In ganz seltenen Fällen sind Versuche unternommen worden, mit Hilfe von Zusatzhypothesen auf Grund der Wellentheorie einige von den Erscheinungen, die von der Quantentheorie leicht gedeutet werden, zu erklären.

Es sei noch folgendes bemerkt:

1. Die Zahl der Arbeiten ist sehr groß; sie erscheinen noch immer weiter. Eine strenge Einteilung nach den vier erwähnten Richtungen durchzuführen, ist unmöglich.

2. In vielen Arbeiten spielt die Frage nach einem Zusammenstoß zwischen einem Quantum und einem Elektron eine große Rolle.

Wie wir sahen, siehe (11), besitzt das Quantum eine Bewegungsgröße  $K = \frac{\varepsilon}{c}$ . Es wird angenommen, daß sich auf den Zusammenstoß zwischen einem Quantum und einem Elektron die Gesetze von der Erhaltung der Energie und der Erhaltung des Kraftimpulses anwenden lassen, ähnlich wie wir sie auf den Fall anwandten, daß das Quantum aus dem Atom herausfliegt, siehe (14a) und (14b).

3. Eine sehr große Rolle spielt in vielen Arbeiten die von A. H. Compton (1923) entdeckte Erscheinung, die mit dem in Punkt 2 über die Erhaltung der Energie und des Impulses bei einer Kollision zwischen einem Quantum und einem Elektron Gesagten aufs engste zusammenhängt. Infolge der umfangreichen Literatur, die sich auf den Compton-Effekt bezieht, wollen wir diesen in einem der nächsten Paragraphen gesondert betrachten.

4. Fast alle Arbeiten, die wir in diesem Paragraphen erwähnen werden, zeichnen sich durch großen Umfang und komplizierte Ableitungen aus, so daß wir uns mit Andeutungen der Ausgangspunkte und der hauptsächlichsten Resultate begnügen müssen.

5. Es besteht wohl, unter geringen Ausnahmen, kaum die Notwendigkeit, die hierher gehörenden Arbeiten ausführlich darzulegen. Die Sache ist nämlich die, daß wir, wie das aus dem Inhalt des § 2 ersichtlich ist, heute eine Übergangsperiode in der Geschichte der Physik erleben. Es ist zu hoffen, daß sie nicht zu lange währen wird und daß sie ihr Ende erreichen wird, wenn eine völlig neue Idee auftaucht, oder wenn eine der bereits ausgesprochenen Ideen eine solche Form annimmt, sich so vertieft und ausbreitet, daß sie als mächtig genug erscheint, um die heute bestehende Spaltung zu vernichten und die Physik aus der Sackgasse, in die sie geraten ist, herauszuführen. Es ist klar, daß dann die meisten der hierher gehörenden Arbeiten jegliche Bedeutung verlieren und nur noch ein gewisses historisches Interesse bieten werden. Wir werden sehen, daß man schon heute dies von einigen Arbeiten behaupten kann. Dabei handelt es sich teilweise um solche Arbeiten, die bei ihrem Erscheinen sehr großen Eindruck hervorriefen so daß man sich berechtigt glaubte, auf sie die größten Hoffnungen setzen zu können. Einige Arbeiten erwähnen wir nur in der Literaturübersicht. Zu bemerken wäre noch, daß die Autoren ihre Ideen meist in einer Reihe von Artikeln, von relativ geringem Umfang, entwickelt haben. Eine Ausnahme bildet vorläufig L. de Broglie, der zuerst auch eine Reihe von kleineren Abhandlungen veröffentlichte, darauf aber seine Theorie weiter entwickelte und sie als Ganzes in einer umfangreichen Schrift (Anfang 1924) von über 100 Seiten niederlegte. Diese Arbeit wollen wir vor allem kurz betrachten.

Nach der Theorie von L. de Broglie sind die Quanten materielle Teilchen, deren Masse sehr gering ist, was übrigens mit der Formel (9) übereinstimmt; es gibt somit dreierlei Art Teilchen: Elektronen, Protonen und Quanten oder „Neutronen“. Jedes Teilchen wird bei seiner Bewegung von einer „Phasen-“ oder „Leitwelle“ begleitet, über deren Bau und Charakter nichts Bestimmtes gesagt wird. Diese Wellen besitzen keine Energie, die nur den Teilchen eigen ist. Letztere vermögen in den Atomen progressive Erscheinungen hervorzurufen, d. h. solche Zustandsänderungen, bei denen der gesamte Energievorrat des Atoms größer wird; regressive Erscheinungen dagegen können von Wellen hervorgerufen werden, die in diesem Falle gewissermaßen die Rolle eines Auslösemehanismus spielen. Die Schwingungsfrequenz  $\nu$  in der mit dem bewegten Teilchen verbundenen Leitwelle ist der Energie  $\varepsilon$  dieses Teilchens proportional, wobei  $\varepsilon = h\nu$  ist, wo  $h$  die Plancksche Konstante bedeutet. Das ruhende Quantum erwirbt, da seine Masse so gering ist, unter Einfluß der kleinsten Kraft eine Geschwindigkeit, die der „kritischen Geschwindigkeit“  $c = 3 \cdot 10^{10}$  cm/sec nahe kommt. Somit kann die Geschwindigkeit der Lichtquanten verschieden sein; sie kommt zwar der Größe  $c$  nahe, erreicht sie jedoch nie. Bewegt sich ein Teilchen, so nehmen seine Masse und Energie zu, siehe (8). Unter Benutzung des speziellen Relativitätsprinzips (Bd. IV, 2, erste Auflage) beweist de Broglie, daß auch die Frequenz  $\nu$  sich in diesem Falle ändern muß. In der Tat, es möge  $m_0$  die Masse des ruhenden Teilchens sein und es sei  $\nu_0$  die ihr entsprechende Frequenz der mit diesem Teilchen zusammenhängenden Welle. Die Energie des Teilchens beträgt  $m_0 c^2$ , und diese Energie setzt de Broglie gleich der Größe  $h\nu_0$ , die nur für eine Welle Sinn hat. Die Gleichung  $m_0 c^2 = h\nu_0$  ergibt

$$\nu_0 = \frac{m_0 c^2}{h} \dots \dots \dots (16)$$

Bewegt sich das Teilchen mit einer Geschwindigkeit  $v$ , so ist für den in Ruhe verharrenden Beobachter die Masse  $m = m_0 : \sqrt{1 - \beta^2}$ , wo  $\beta = v : c$  ist, so daß die Energie  $m_0 c^2 : \sqrt{1 - \beta^2}$  beträgt. Ist  $\nu$  die Wellenfrequenz, die von demselben Beobachter bemerkt wird, so ist offenbar

$$\nu = \frac{m_0 c^2}{h \sqrt{1 - \beta^2}} \dots \dots \dots (16 a)$$

Jedoch lehrt das spezielle Relativitätsprinzip andererseits, daß eine periodische Bewegung, die mit einem bewegten Körper zusammenhängt, einem in Ruhe befindlichen Beobachter im Verhältnis  $1 : \sqrt{1 - \beta^2}$  verzögert erscheint, so daß er, an Stelle von (16), eine Frequenz von

$$\nu_1 = \frac{m_0 c^2}{h} \sqrt{1 - \beta^2} \dots \dots \dots (16 b)$$

bemerken müßte (das berühmte Nachgehen der bewegten Uhren). Die Formeln (16 a) und (16 b) sind verschieden. Doch wird diese Schwierigkeit beseitigt, wenn man die Phase der Schwingung  $\nu_1$  mit der Phase einer fiktiven Welle vergleicht, deren Frequenz  $\nu$  und deren Geschwindigkeit in der Bewegungsrichtung des Teilchens  $c:\beta$  beträgt. Eine einfache Berechnung zeigt, daß, wenn zu irgend einer Zeit die Phasen gleich sind, sie es auch später ohne Veränderung bleiben. Somit ist  $c:\beta$  (oder  $c^2:v$ ) die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Schwingungsphase, während  $v$  sich als gleich der Gruppengeschwindigkeit erweist, die (wie in der Optik) mit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Energie oder, was in diesem Falle dasselbe ist, der Masse identisch ist. Somit ist die Gruppengeschwindigkeit  $v$  der Wellen gleich der Geschwindigkeit  $v$  des Teilchens, mit dem diese Wellen zusammenhängen. Ferner beweist de Broglie, daß die Bahnen der Teilchen in einem gegebenen Kraftfeld mit den Strahlen zusammenfallen, d. h. mit den orthogonalen Trajektorien der Wellenoberfläche, die das Teilchen, das sich nicht geradlinig und nicht gleichmäßig bewegt, begleitet. Dabei benutzt er das Prinzip der kleinsten Wirkung von Maupertius-Hamilton in engstem Zusammenhang mit dem ihm verwandten Prinzip von Fermat der kürzesten Zeit, die ein Strahl für seinen Weg von einem Punkt bis zu einem anderen braucht. Beiläufig wollen wir bemerken, daß der berühmte italienische Mathematiker T. Levi-Civita unlängst eine glänzende Darlegung des Zusammenhangs zwischen diesen beiden Prinzipien in seinem Werk „Fragen der klassischen und der relativistischen Mechanik“, 4. Vorlesung, Verlag von Springer, 1924, gegeben hat.

Außer diesen zwei Prinzipien bedient sich de Broglie, entsprechend der allgemeinen Relativitätstheorie, des vierdimensionalen Raumes. Für die Wellenlänge  $\lambda$  findet er an der Stelle des Kraftfeldes, wo das Teilchen die Geschwindigkeit  $v$  besitzt, den Ausdruck

$$\lambda = h \frac{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}{m_0 v} = \frac{h}{m v} \dots \dots \dots (17)$$

wo  $m_0$  die Masse des ruhenden und  $m$  die Masse des bewegten Teilchens bedeuten.

Von großem Interesse ist es, daß aus dieser Formel eine einfache physikalische Erklärung für die rätselhaften möglichen Bahnen in der Bohrschen Theorie resultiert; letztere bestimmt die Halbmesser  $r$  dieser Bahnen aus der Gleichung

$$m r v = n \frac{h}{2 \pi} \dots \dots \dots (17a)$$

wo die Masse des bewegten Teilchens

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \dots \dots \dots (17b)$$

ist.

Die beiden letzten Formeln ergeben

$$2\pi r = \frac{nh}{mv} = \frac{nh\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}{m_0 v} \dots \dots \dots (17c)$$

Jetzt erhalten wir für die Anzahl der Wellen, die auf der möglichen Bahn untergebracht werden können, siehe (17) und (17c),

$$\frac{2\pi r}{\lambda} = n \dots \dots \dots (18)$$

Es zeigt sich, daß die Ordnungszahl der Bahn in der Bohrschen Theorie der Anzahl der Wellen, die auf dieser Bahn Platz finden, gleich ist. Anders ausgedrückt: die möglichen Bahnen der Bohrschen Theorie sind diejenigen, auf welchen sich eine ganze Zahl von Wellen der das Elektron begleitenden Schwingungsbewegung unterbringen läßt. Wir haben hier etwas in der Art der Resonanzbedingung. Auf weitere Einzelheiten, die sich z. B. auf die Erklärung der Interferenz- und der Diffraktionserscheinungen und auf viele andere Fragen beziehen, können wir hier nicht eingehen. In seiner letzten Arbeit (1925) zeigt de Broglie, daß die mit der ruhenden Masse zusammenhängende Frequenz  $\nu_0$ , siehe (19), der Verschmelzung von zwei kugelförmigen Wellenflächen, von denen die eine konvergiert, die andere aber divergiert, entspricht; ihre Frequenz ist  $\nu_0$ , ihre Fortpflanzungsgeschwindigkeit gleich  $c$ .

Wendet man die Formel (16) auf die Elektronen an, so ist

$$m_0 = 0,9 \cdot 10^{-27} \text{ g,}$$

siehe (30) des Kap. 1; ferner ist

$$h = 6,54 \cdot 10^{-27} \text{ erg/sec,}$$

siehe (5), und

$$c^2 = 9 \cdot 10^{20}.$$

Setzt man diese Zahlen in (16) ein und berechnet außerdem die entsprechende Wellenlänge  $\lambda_0 = c:\nu_0$ , so erhält man

$$\left. \begin{aligned} \nu_0 &= 1,2 \cdot 10^{20} \text{ sec}^{-1} \\ \lambda_0 &= \frac{c}{\nu_0} = \frac{h}{cm_0} = 0,024 \text{ \AA} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (18a)$$

Daß man  $\lambda_0 = \lambda$  erhält, siehe (10a), ist zu verstehen, denn von Anfang an ist angenommen worden, daß die Masse  $m_0$  des Teilchens, in diesem

Falle die Masse des Elektrons, der Masse  $\mu$  des Quantums  $\varepsilon = h\nu_0$  des begleitenden Strahles gleich ist, d. h.  $h\nu_0 : c^2$ , siehe (8b), was eben die Formel (16) ergab.

Man kann nicht behaupten, daß die Grundlagen der Theorie von de Broglie sehr klar seien, und daß die Theorie selbst bereits abgeschlossen wäre. Es ist möglich, daß ihre weitere Entwicklung die Grundlagen klären und neue nutzbringende Resultate zeitigen wird. Dafür spricht folgender Umstand. In den Jahren 1924 und 1925 erschienen zwei Arbeiten von A. Einstein, der auch zum Schluß gelangt, daß jede translatorische Bewegung eines materiellen Teilchens mit einem „Wellenfeld“ zusammenhängt, das die Kinematik des Teilchens bestimmt. Einstein akzeptiert die Formel (17) von de Broglie und wendet sie auf die Theorie der Gase bei niedrigen Temperaturen an, W. Elsässer auf Erscheinungen, die bei langsamen Bewegungen der Elektronen in Gasen auftreten.

Wir wollen noch einige Worte über eine andere Theorie hinzufügen, die im Frühjahr 1924 von N. Bohr, J. C. Slater und K. A. Kramers in Vorschlag gebracht wurde und die großem Interesse begegnete, ja, man kann sagen, die größte Sensation hervorrief. Auf diese Theorie bezieht sich bereits jetzt (Oktober 1925) das, was in Punkt 5 gesagt war: sie hat heute nur noch historisches Interesse als ein erstaunlich kühner, doch auch zugleich verzweifelter Versuch, zu dem sich ein so großer Forscher wie N. Bohr entschloß, um aus der Sackgasse einen Ausweg zu finden. Der charakteristischste Zug der von den drei Forschern gemeinsam vorgeschlagenen Theorie besteht darin, daß sie sich teilweise vom Prinzip der Erhaltung der Energie lossagt. Wir greifen zu diesem Prinzip nicht nur in dem Falle, wo wir makroskopische Körper vor uns haben, sondern auch bei allen Überlegungen und Ableitungen, die sich auf atomare, inneratomare und zwischenatomare Erscheinungen beziehen. Die genannten Forscher standen vor dem Dilemma: entweder sie mußten sich von der Wellentheorie lossagen, oder vom Prinzip der Erhaltung der Energie in dem erwähnten Gebiet, das einer unmittelbaren Beobachtung unzugänglich ist. Sich von der Wellentheorie loszusagen, ist unmöglich. Recht hatte H. Hertz, als er in seiner berühmten Rede auf der Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Heidelberg 1899 sagte: „Was ist Licht? Seit Young und Fresnel wissen wir, daß es eine wellenförmige Bewegung ist ... Zweifel sind unmöglich; sich von diesen Vorstellungen loszusagen, ist für die Physik undenkbar. Die Wellentheorie des Lichtes ist eine Gewißheit.“ Man mußte sich also zum zweiten entschließen, d. h. die Annahme machen, daß auf einzelne Prozesse in den Atomen sich das Gesetz von der Erhaltung der Energie nicht anwenden läßt und daß es sich nur als statistisches Mittel für eine Gesamtheit von einer



enormen Zahl von gleichen elementaren Prozessen bewahrheitet. Wie wir wissen, läßt sich ähnliches von vielen physikalischen Gesetzen sagen, vor allem vom zweiten Hauptsatz der Thermodynamik. Es erübrigt sich, auf weitere Einzelheiten einzugehen, denn Bohr (siehe weiter unten) hat sich von dieser Theorie losgesagt. Wir führen nur einige ihrer Annahmen an, um zu zeigen, bis zu welchen Absonderlichkeiten die heutigen, man kann wohl sagen verzweifelten Versuche die Forscher führen, die bestrebt sind, aus der Sackgasse, in die die Physik dank dem Kampf zwischen den zwei Theorien der Strahlungsenergie geraten ist, herauszukommen. Es wurde angenommen, daß die Übergänge eines Systems aus einem Zustand in einen anderen, wobei seine Energie abnimmt, keinerlei Strahlung im Gefolge hat; Übergänge wiederum, bei denen die Energie zunimmt, vollziehen sich, ohne daß von außen zuströmende Energie absorbiert wird. Dafür aber findet im stationären Zustand ununterbrochene Ausstrahlung statt, jedoch ändert sich dabei der Zustand und folglich auch die Energie des Systems nicht. Es können nämlich Strahlen von allen den Frequenzen ausgesandt werden, die nach der Formel  $E_k - E_i = h\nu$  den möglichen Übergängen des Atoms aus einem gegebenen Zustand in andere, bei denen die Atomenergie abnimmt, entsprechen. Gleicherweise kann das Atom Strahlungsenergie absorbieren ohne Änderung des Zustands (und der Energie), wobei die Frequenzen der absorbierten Strahlen nach derselben Formel bestimmt werden, die jedoch Übergängen von einem Energieniveau auf ein anderes, höher gelegenes, entspricht. Dieses Bild widerspricht in allen seinen Zügen dem Prinzip der Erhaltung der Energie. Der Übergang des Atoms aus einem Zustand in einen anderen beendet bloß den Strahlungsprozeß. Diese Übergänge regulieren das Gleichgewicht der Energie, so daß im Endresultat einer sehr großen Zahl von Emissionen, Absorptionen und Übergängen von einem Energieniveau auf ein anderes das Prinzip der Erhaltung der Energie gewahrt bleibt. Solange das Elektron sich auf einer der möglichen Bahnen befindet, findet Ausstrahlung statt, wobei ein Strahl, dessen Teile kohärent, d. h. zu interferieren imstande sind, entsteht. Der Bewegungscharakter des Elektrons bestimmt die relativen Intensitäten und die Polarisation der ausgehenden Strahlen, wie auch in der alten Theorie von Bohr, nach dem Korrespondenzprinzip (Kap. 5, § 7 und 8). Das Wellenfeld eines jeden Atoms übt auf die benachbarten Atome eine Wirkung aus, indem es in ihnen Absorption der Strahlungsenergie und darauf kompensierende Übergänge aus einem Zustand in einen anderen hervorruft. Die Absorption der Strahlen während ihres Durchgangs erklärt diese Theorie mit der Interferenz dieser Strahlen mit den Strahlen, die von den Atomen ununterbrochen ausgesandt werden. Ferner nimmt die Theorie an, daß das Prinzip der vektoriellen Erhaltung der Bewegungsgrößen sich für elementare Prozesse gleichfalls nicht be-

wahrheit, sondern denselben statistischen Charakter besitzt, wie das Prinzip der Erhaltung der Energie. Wir verweilen nicht bei den Teilen dieser Theorie, die von „virtuellen“ Vibratoren handelt, die ein das Atom umgebendes Wellenfeld erzeugen, sowie bei den kühnen und wenig verständlichen Annahmen bezüglich der Geschwindigkeiten dieser Vibratoren.

Die von den drei dänischen Forschern vorgeschlagene Theorie hat keine sehr große Zahl von Arbeiten anderer Forscher hervorgerufen; wir führen sie in der Literaturübersicht auf. Es ist bekannt, daß sehr viele sich ihr gegenüber äußerst skeptisch verhalten haben. Ende September 1925 erschien eine Abhandlung von Bohr, an deren Schluß er sich von dieser Theorie, in Anbetracht ihrer Unvereinbarkeit mit den Versuchen von W. Bothe und H. Geiger über die Zerstreung von Röntgenstrahlen durch Wasserstoff, lossagt. Diese Versuche werden wir in § 8 betrachten. Immerhin haben wir es für nötig befunden, die Grundlagen der Theorie von Bohr, Slater und Kramers darzulegen, da sie als glänzende Charakteristik der heutigen Lage der Physik und der verzweifelten Versuche, die heute unternommen werden, um sie aus der Sackgasse zu führen, für die Geschichte der Physik von Interesse ist.

**§ 5. Weitere Versuche.** Im vorhergehenden Paragraphen haben wir zwei Versuche betrachtet, von denen der erste zweifellos lebensfähig ist, während der zweite sein Dasein bereits abgeschlossen hat und nur mehr eine allerdings sehr interessante Episode in der Geschichte der Physik darstellt. Wir wollen kurz auch andere Versuche erwähnen, wobei wir das in § 4, Punkt 5 Gesagte im Auge behalten wollen.

L. S. Ornstein und H. C. Burger (1924) widmen eine Reihe von Abhandlungen der Frage nach den Gleichgewichtsbedingungen zwischen einer großen Zahl von Elektronen und von Lichtquanten, die der schwarzen Strahlung entsprechen, d. h. der Formel von Planck, oder in erster Annäherung der Formel von W. Wien (Bd. II); die Geschwindigkeiten der Elektronen sollen nach dem Maxwell'schen Gesetz (Bd. I) verteilt sein. Indem sie mit  $O(\nu)$  die Querschnittsfläche des Quants bezeichnen, finden die genannten Forscher

$$O(\nu) = \alpha \lambda^2 = \frac{C}{\nu^2} \dots \dots \dots (19)$$

wo  $\alpha$  und  $C$  von  $\nu$  oder  $\lambda$  unabhängig sind. Es ist klar, daß  $\alpha$  eine Universalkonstante darstellt, da sie von der Dimension Null ist. Für große  $\lambda$  oder kleine  $\nu$  ist die „Stoßfläche“ der Quanten groß und sie dringen ineinander ein. Dies bezieht sich auf das Gebiet des Wien'schen Gesetzes, während auf dem Gebiet des Planck'schen Gesetzes sie sich unabhängiger voneinander bewegen. Die Autoren glauben, daß die

weitere Entwicklung ihrer Theorie zur Erklärung der Interferenz führen muß. Indem sie ihre Theorie auf die von Einstein gegebene Ableitung der Planckschen Formel (Kap. 2, § 5) anwenden, finden sie einen Zusammenhang zwischen den Größen (Wahrscheinlichkeiten)  $A$  und  $B$  und der Funktion  $O(\nu)$ . In ihrer zweiten Arbeit gelangen sie zum Schluß, daß das Lichtquantum kugelförmige Gestalt besitzt, wobei der Radius, wie dies aus der Formel (19) ersichtlich ist, der Frequenz  $\nu$  umgekehrt proportional ist. Das Elektron ist für ein Quantum undurchdringbar; es prallt von ihm ab, wie ein leichter Körper von einem relativ sehr großen; damit erklärt sich das Reflexionsgesetz. In der dritten Arbeit betrachten dieselben Autoren den Fall von zwei, drei usw. gleichzeitigen Stößen von Quanten gegen ein Elektron. Dabei erhalten sie als Gleichgewichtsbedingung das Gesetz von Planck. Etwas Ähnliches bezieht sich auch auf den Fall einer Begegnung zwischen Quanten und Atomen.

E. Marx (1924) adoptiert die Grundlagen der Theorie von Ornstein und Burger, sowie die Formel (19). Indem er eine bestimmte Vorstellung von der Absorption der Strahlungsenergie durch ein Elektron aus einem gewissen, das Elektron umgebenden Volumen  $S$  einführt, findet er, daß in (19)  $\alpha = 3 : 4 \pi$  ist. Das Volumen  $S$  ist  $\lambda^4$  proportional und mit dem Volumen des Quantums identisch. Der Querschnitt des Quantums eines gelben Natriumstrahles ist gleich  $8,3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2$ , seine Länge beträgt 9,6 m (!).

J. Comas Sola (1924) glaubt, daß bei Ausstrahlung aus dem Bohrschen Atom in der Bahnebene des Elektrons Teilchen, Protodynen, herausfliegen. Sie wirken aufeinander, infolgedessen ihr Strom, d. h. der Strahl vollkommene Elastizität und Kohäsion besitzt. Darum sind die Protodynen des Strahles längs einer Sinusoide gelagert. Mit Hilfe seiner Theorie erklärt der Autor den Versuch von Michelson, die Aberration, Brechung, Dispersion, das Mitreißen des Äthers nach Fresnel, den Lichtdruck, die rote Verschiebung (Einstein) der Spektrallinien und die Ablenkung der Strahlen im Gravitationsfeld.

M. Planck (1906, 1912) hat gezeigt, daß die Theorie von Newton für den Lichtdruck (Bd. II) eine Größe ergibt, die bei gleicher Menge Strahlungsenergie pro Volumeneinheit zweimal so groß ist wie der Wert, den die elektromagnetische Theorie von Maxwell liefert. H. Busch (1914) hat die Newtonsche Theorie von diesem Widerspruch befreit, indem er annahm, daß die Lichtteilchen um eine Achse parallel zu ihrer Bewegungsrichtung rotieren, wobei die Energie der rotierenden Bewegung der Energie der translatorischen gleich ist. M. Schaposchnikoff (1924) hat diesen Gedanken auf die Lichtquanten angewandt; dabei benutzte er die Formeln der klassischen Mechanik, die für die Bewegungsenergie des Quantums den Ausdruck  $\frac{1}{2} \mu c^2$  ergeben, wo  $\mu$ , die Masse des Quantums,

$\varepsilon : c^2 = h \nu : c^2$  beträgt. Setzen wir dieses  $\mu$  ein, so finden wir für die Energie  $\varepsilon$  der translatorischen Bewegung

$$\eta = \frac{h \nu}{2} \dots \dots \dots (20)$$

M. Schaposchnikoff glaubt nun, daß die Energie der rotierenden Bewegung der Quanten dieser selben Größe gleich ist. In der Annahme, daß das Quantum die Form eines Zylinders hat, dessen Masse  $\mu = h \nu : c^2$  beträgt, der Radius des Grundkreises  $r$ , die Rotationszeit  $T$ , die Rotationsenergie  $\eta = h \nu : 2$  und die Wellenlänge  $\lambda = c T$ , findet er

$$r^2 = \frac{\lambda^2}{2 \pi^2} \dots \dots \dots (20 a)$$

und als Querschnittsfläche  $q$  des Quantums

$$q = \frac{\lambda^2}{2 \pi} \dots \dots \dots (20 b)$$

Vergleichen wir dies mit der Formel (19) von Ornstein und Burger, so haben wir

$$\alpha = \frac{1}{2 \pi} \dots \dots \dots (20 c)$$

während E. Marx (siehe oben)  $\alpha = 3 : 4 \pi$  findet. Das Trägheitsmoment  $J$  des Quantums erweist sich als gleich

$$J = \frac{h \lambda}{4 \pi^2 c} \dots \dots \dots (20 d)$$

während wir für das Moment der Bewegungsgröße  $J \omega$ , wo  $\omega$  die Winkelgeschwindigkeit der Rotation ist,

$$J \omega = \frac{h}{2 \pi} \dots \dots \dots (20 e)$$

haben, was, nach Meinung des Autors, mit der Bohrschen Formel für das Moment der Bewegungsgröße der Elektronen im Atom zusammenhängt. Die zylindrischen Quanten mit dem kreisförmigen Querschnitt entsprechen zirkular polarisierten Strahlen. Die Bewegungsgröße, die in einer Säule, deren Länge  $c$  und die Fläche des Querschnitts  $1 \text{ cm}^2$  beträgt, enthalten ist, erweist sich als gleich

$$\frac{u_0 \lambda}{2 \pi} \dots \dots \dots (20 f)$$

Den gleichen Ausdruck gab J. H. Poynting (1909) für den Fall der zirkular polarisierten Strahlen. V. S. Urkljan (1925) hat gezeigt, daß

die von M. Schaposchnikoff gefundenen Resultate auch für zylindrische Quanten mit elliptischem Querschnitt ihre Geltung behalten.

Wir gehen jetzt zu Arbeiten von Autoren über, die es sich zur Aufgabe gesetzt haben, die Erscheinungen der Interferenz, Diffraction, Polarisation usw. auf Grund der Quantentheorie zu erklären.

W. Duane (1923) hat als erster die Lehre von den Lichtquanten auf die Erscheinungen der Reflexion im allgemeinen und der Reflexion von Diffraktionsgittern im speziellen angewandt. Er selbst bezeichnet seine Arbeit als einen Versuch zur Erklärung der Reflexion von Strahlen durch Kristalle (Kap. 6, § 10). Er geht von der Annahme aus, daß die Bewegungsgröße  $h\nu:c$ , siehe (12), auf das Gitter nach dem Gesetz der vektoriellen Erhaltung dieser Größe übertragen wird. Bildet die Bewegungsrichtung des Quantum im einfallenden Strahl mit der Oberfläche des Gitters einen Winkel  $\theta$ , im reflektierten Strahl aber einen Winkel  $\theta'$ , so bestimmt die Größe

$$K = \frac{h\nu}{c} (\cos\theta - \cos\theta') \dots \dots \dots (21)$$

die auf das Gitter übertragene Bewegungsgröße.

Duane meint, daß das Gitter nicht imstande ist, eine beliebige Bewegungsgröße  $K$  aufzunehmen. Es möge  $a$  die Gitterkonstante (Bd. II) sein; dann besitzt  $Ka$  den Charakter eines Momentes der Bewegungsgröße. Diese Größe setzt Duane einem ganzen Vielfachen der Planckschen Konstante  $h$  gleich. Auf diese Weise erhält er die Gleichung

$$Ka = nh \dots \dots \dots (21a)$$

wo  $n$  eine ganze Zahl ist. Eine einfache, doch etwas langwierige Berechnung ergibt, wenn noch in Betracht gezogen wird, daß Momente von zwei, drei usw. Quanten übertragen werden können, im Resultat die Formel von Bragg, siehe Kap. 6, § 10, Formel (39).

Ferner wendet W. Duane seine Theorie auf das Raumgitter, d. h. auf den Kristall an, sowie auf die einfache Brechung, wobei man das Sinusgesetz erhält; für dünne Platten leitet der Autor das bekannte Gesetz der Interferenz (Bd. II) ab.

A. H. Compton ist der Meinung, daß die Formel (21a) aus der gewöhnlichen Quantenbedingung von Bohr und Sommerfeld, siehe Kap. 2, § 3, Formel (25), erhalten werden kann. Es bringt nämlich die Verschiebung eines unendlich großen Kristalls um eine Gitterperiode diesen in eine Lage, die der ursprünglichen gleich ist. Daher kann die translatorische Bewegung des Kristalls als ein periodischer Prozeß be-

trachtet werden, wobei die (räumliche) Periode der Konstante  $a$  gleich ist. Die Quantenbedingung

$$\int_0^a p \, dq = n h \dots \dots \dots (21 b)$$

führt zu der Formel (21 a). Endlich liefert A. H. Compton eine genauere Ableitung der Bragg'schen Formel.

Gleichzeitig mit A. H. Compton hat G. Breit denselben Gedanken über den Zusammenhang zwischen den Formeln (21 a) und (21 b) ausgesprochen. Außerdem aber betrachtet er auch den Fall des endlichen Gitters und zeigt, daß sich auf dieses die Theorie von Duane anwenden läßt. Unabhängig von G. Breit haben auch P. S. Epstein und P. Ehrenfest das endliche Gitter betrachtet. Einen Teil dieser Arbeit resümiert P. Ehrenfest (1924) mit den Worten: „Ein gewöhnliches Diffraktionsgitter kann man als eine Überlagerung von sinusförmigen Gittern (nach Fourier) behandeln; doch ergibt jedes sinusförmige Gitter, wie Rayleigh gezeigt hat, nur eine Reflexionsrichtung. Die Zerlegung eines beliebigen Gitters von endlichen Dimensionen liefert nach Rayleigh das Bild, das tatsächlich im Versuch erhalten wird. Das Korrespondenzprinzip (Kap. 5, § 7 und 8) gibt die Möglichkeit, diese Vorstellungen der Wellentheorie in die Sprache der Quantentheorie zu übertragen.“ Ferner weisen die Autoren darauf hin, daß nicht nur die Diffraktionserscheinungen von Fraunhofer, sondern auch die Erscheinungen von Fresnel (Bd. II) auf analogem Wege gedeutet werden können, obwohl die Übereinstimmung mit den Versuchsdaten weniger vollkommen ausfällt.

C. G. Darwin (1923) hat eine Quantentheorie der Dispersion aufgebaut. Er nimmt an (noch vor Bohr, Slater und Kramers, siehe oben), daß das Gesetz von der Erhaltung der Energie innerhalb des Atoms nur statistisch gewahrt wird; außerhalb des Atoms dagegen wird es streng befolgt und die Wellentheorie läßt sich vollkommen anwenden. Geht die Welle durch ein Atom, so besteht eine gewisse Wahrscheinlichkeit  $W$  einer Wechselwirkung, als deren Resultat eine neue kugelförmige Welle erscheint. Indem Darwin eine ganze Reihe von Zusatzannahmen bezüglich der Gestalt der verschiedenen Funktionen (z. B.  $W$ ), die in seiner Theorie eine Rolle spielen, einführt, gelangt er zu der Erklärung der Dispersion. In einer zweiten Arbeit ändert er diese Zusatzannahmen etwas ab. Es ist interessant, daß er die Dispersionsformel von Lorentz-Lorenz erhält (Bd. II). A. Smekal, der eine eigene Theorie in Vorschlag bringt, hält die Grundlage von Darwin für unannehmbar. Wir begnügen uns mit dem Hinweis, daß in der Theorie von Smekal die Wechselwirkungen der Atome, Moleküle, Ionen und ihrer kristallinen

Komplexe eine Rolle spielen und daß diese Wechselwirkungen gequantelt werden.

Wir verweilen nicht bei den äußerst verwickelten Gedankengängen von G. Wentzel (1924) und K. F. Herzfeld (1924), von denen ersterer die Interferenz und letzterer die Dispersion erklärt. Beide bedienen sich der statistischen Methode. Eine wichtige Rolle spielt die Phase

$$\varphi = \int_E^A \frac{ds}{\lambda} \dots \dots \dots (21 c)$$

wo  $E$  und  $A$  die Punkte der Emission und der Absorption bezeichnen. Es wird ein Zusammenhang aufgedeckt zwischen der Größe  $\varphi$  und der bekannten Bedingung  $h\nu = \Delta W$  (die mögliche Änderung der Atomenergie) der Bohrschen Theorie. Unter anderem gelangt Wentzel zum Schluß, daß Interferenz nur in Gegenwart eines absorbierenden Systems stattfindet; im Vakuum gibt es keine Interferenz. Herzfeld führt die Annahme ein, daß die Atome (Resonatoren) nicht nur „passende“ Quanten, die der Bedingung  $\varepsilon = \Delta W$  genügen, zu absorbieren vermögen, sondern auch nichtpassende, die diese Bedingung nicht befriedigen. Letztere werden vom Atom nur eine kurze Zeit von der Ordnung  $1:\nu$  behalten, während für die erstere diese Zeit die Größenordnung  $10^{-8}$  sec hat. Die nichtpassenden Quanten werden von neuem in der früheren Richtung ausgesandt, oder nach der Seite zerstreut; dabei um so mehr, je länger sie vom Atom zurückbehalten wurden. Das Aufhalten der nichtpassenden Quanten, die in der früheren Richtung ausgesandt werden, erklärt die Verzögerung in der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Strahlen und folglich auch die Dispersion.

L. Brillouin (1924) hat eine Ableitung der Formel für die Brechung eines Strahles gegeben. Er zeigt zuerst, daß die Anwendung der klassischen Mechanik auf fliegende Teilchen (Newtonsche Theorie) zu einem falschen Brechungsgesetz führt. Man kann vom Prinzip der kleinsten Wirkung (Maupertuis)

$$\delta \int p dq = 0 \dots \dots \dots (22)$$

ausgehen, wo  $p$  die Bewegungsgröße des fliegenden Teilchens bedeutet und  $dq$  ein Element seines Weges ist; das Integral ist zwischen zwei Punkten zu nehmen, die in zwei verschiedenen Medien liegen, in denen die Geschwindigkeiten des Teilchens  $V_1$  und  $V_2$  betragen. Formel (22) ergibt  $V_1 \sin \varphi_1 = V_2 \sin \varphi_2$ , wo  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$  die Einfallswinkel und Brechungswinkel sind, d. h. ein falsches Resultat. Die Quantentheorie zusammen mit der Relativitätslehre liefert eine richtige Ableitung. Das Quantum bewegt sich stets mit „Lichtgeschwindigkeit“; ruhende Masse gibt es

für dasselbe nicht. Es sei  $E$  die Energie des Quants; dann ergibt das Relativitätsprinzip für seine Bewegungsgröße

$$p = \frac{E}{c} \dots \dots \dots (22 a)$$

Es wird angenommen, daß das Quantum mit einer gewissen Schwingungsbewegung von der Periode  $\tau$  oder der Frequenz  $\nu$  zusammenhängt. Dann erhält man die Quantenbedingung in der Gestalt

$$\int_{\tau} p dq = h \dots \dots \dots (22 b)$$

falls man die Schwingungsbewegung als rein sinusförmig betrachtet. Setzt man (22 a) ein, so erhält man, da das Integral gleich  $c\tau = c:\nu$  ist,

$$E = h\nu \dots \dots \dots (22 c)$$

Angenommen, wir haben ein Medium, in dem die Bewegungsgeschwindigkeit des Quants  $V_1 < c$  ist und es möge  $V_1$  von  $\nu$  oder  $E$  unabhängig sein. Die Bewegungsenergie bleibt gleich  $E$ . Um der Bedingung (22 b) zu genügen, müssen wir die Bewegungsgröße gleich

$$p_1 = \frac{E}{V_1} \dots \dots \dots (22 d)$$

setzen. Formel (22) behält ihre Geltung auch in der relativistischen Mechanik; nur muß  $p_1$  für  $p$  gesetzt werden. Sind in zwei Medien die Geschwindigkeiten  $V_1$  und  $V_2$ , und die Wege  $l_1$  und  $l_2$ , so ergibt (22)

$$E\delta\left(\frac{l_1}{V_1} + \frac{l_2}{V_2}\right) = 0 \dots \dots \dots (22 e)$$

und dies führt zur richtigen Brechungsformel

$$\frac{\sin \varphi_1}{V_1} = \frac{\sin \varphi_2}{V_2} \dots \dots \dots (22 f)$$

Auf analoge Weise können auch die Reflexionsgesetze abgeleitet werden.

Wir begnügen uns mit diesen Darlegungen; in der Literaturübersicht wird noch eine Reihe von Arbeiten angeführt werden. Rekapitulieren wir den Inhalt dieses Paragraphen, so müssen wir sagen, daß fast alle Versuche, dem Kampf zwischen den beiden Theorien der Strahlungsenergie ein Ende zu machen und die Wissenschaft aus der Sackgasse zu führen, an Unklarheit der Grundlagen und Willkür der Zusatzannahmen laborieren. Man fühlt wohl die verzweifelten Anstrengungen, das ersehnte Ziel zu erreichen, doch steht man noch immer auf dem toten Punkt.



**§ 6. Der Compton-Effekt.** Der amerikanische Forscher A. H. Compton hat 1923 die Resultate von Versuchen veröffentlicht, die zur Entdeckung einer nach ihm benannten, neuen, höchst interessanten Erscheinung geführt haben: des Compton-Effekts. Innerhalb einer kurzen Zeit hat diese Entdeckung eine sehr große Zahl von theoretischen und experimentellen Arbeiten (etwa 65 bis September 1925) hervorgerufen, was infolge der prinzipiellen Wichtigkeit der neuen Erscheinung für die Quantentheorie der Strahlung leicht zu verstehen ist. Sie entspricht nämlich qualitativ und quantitativ den Voraussagen der Quantentheorie; vom Standpunkt der Wellentheorie ist sie völlig unverständlich. Die neu entdeckte Erscheinung bezieht sich auf einen besonderen Fall der Zerstreung von Röntgenstrahlen in der Oberflächenschicht irgend eines Körpers, vor allem eines festen. In der ersten Zeit nach dem Erscheinen der Arbeiten von H. A. Compton konnte man gewisse Zweifel, eine Unsicherheit, betreffend die Realität der neuen Entdeckung, bemerken, denn verschiedene Forscher hatten den Versuch von Compton wiederholt und konnten die von ihm gefundene Erscheinung nicht feststellen. Die Zweifel verstummten jedoch bald und bereits 1924 war man überzeugt, daß die neue Erscheinung tatsächlich existiert und Gesetzen gehorcht, die von der Quantentheorie vorhergesagt werden.

Indem wir zur Beschreibung und Erklärung des Compton-Effekts übergehen, erinnern wir daran, daß in Bd. IV, 2 (erste Auflage) das Kap. 15 dem photoelektrischen Effekt gewidmet war; neue Arbeiten über diesen Effekt und die Bedeutung, die er für die Quantentheorie der Strahlungsenergie besitzt, sollen später betrachtet werden (Kap. 11). Bereits in Bd. IV, 2 (Kap. 15, § 3) ist eine Erklärung erwähnt, die A. Einstein für den photoelektrischen Effekt gegeben hat. Letzterer besteht darin, daß aus der Oberflächenschicht eines Körpers, wenn auf ihn ein Strom von Strahlungsenergie auffällt, Elektronen herausfliegen. Einstein nahm an, daß auf das Herausreißen eines jeden einzelnen Elektrons eine Energie im Betrage von einem Quantum der einfallenden Strahlen verausgabt wird. Die in Bd. IV, 2 angeführte Formel von Einstein hat die Gestalt

$$\varepsilon = h\nu = \frac{1}{2}mv^2 + P \dots \dots \dots (23)$$

Hier haben  $\varepsilon$ ,  $h$  und  $\nu$  die übliche Bedeutung in bezug auf das Lichtquantum,  $m$  ist die Masse eines Elektrons,  $v$  die Geschwindigkeit, mit der es aus der Oberflächenschicht des Körpers herausfliegt und  $P$  die Arbeit, die aufgewandt werden muß, um das Elektron aus dem Atom und aus der Oberflächenschicht des Körpers herauszureißen. Auf diese Weise geht die ganze Energie  $\varepsilon$  des Quantums zum Teil in Bewegungsenergie des Elektrons über, während der übrige Teil auf die soeben erwähnte Arbeit verbraucht wird. Die Frage ist nun, ob eine solche Erscheinung gefunden werden kann, in der auf eine beliebige Arbeit nur

ein Teil des Quantums  $\varepsilon$  verbraucht würde, während der übrige Teil in Gestalt eines Lichtquantums  $\varepsilon'$  verbliebe, wobei offenbar  $\varepsilon' < \varepsilon$ , oder in der Sprache der Wellentheorie  $\nu' < \nu$  oder  $\lambda' > \lambda$  sein müßte. Dies würde bedeuten, daß man an Stelle von einfallenden Strahlen von einer gegebenen Wellenlänge  $\lambda$  durch die Oberflächenschicht des Körpers zerstreute Strahlen von einer größeren Wellenlänge  $\lambda'$  erhalten würde, was einer Verschiebung nach dem roten Ende des Spektrums entspräche. Vom Standpunkt der Wellentheorie aus betrachtet ist der Aufwand von Strahlungsenergie in dieser Form ganz unverständlich, denn diese Theorie verlangt, daß die Verausgabung eines Teiles dieser Energie eine Abnahme der Schwingungsamplitude, eine Schwächung der Strahlenintensität hervorruft, jedoch durchaus nicht eine Verringerung der Schwingungsfrequenz oder eine Vergrößerung der Wellenlänge.

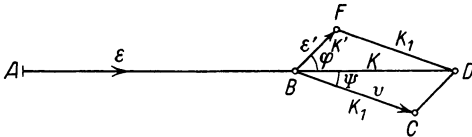
Auf den ersten Blick kann es erscheinen, daß die Fluoreszenz, bei der wir eine Umwandlung der Strahlungsenergie von einer Wellenlänge  $\lambda$  in eine andere Wellenlänge  $\lambda' > \lambda$  (Stokessches Gesetz) vor uns haben, in das Schema der von uns gesuchten Erscheinung paßt, denn in der Sprache der Quantentheorie haben wir hier Quanten  $\varepsilon$ , die auf den Körper fallen, sowie zerstreute Quanten  $\varepsilon'$ , wobei  $\varepsilon' < \varepsilon$  ist. Die Erscheinung der Fluoreszenz werden wir weiter unten betrachten, doch greifen wir etwas vor, da es notwendig ist, schon hier zu zeigen, woher diese Erscheinung in unser Schema nicht paßt. Sie erklärt sich auf Grund der Quantentheorie folgendermaßen. Das Quantum  $\varepsilon$  wird bei einer Begegnung mit einem Atom gänzlich verausgabt, wobei ein Teil  $\varepsilon'$  auf die Erregung des Atoms, d. h. auf das Heben eines Elektrons von seiner Normalbahn auf eine entferntere, aufgewandt wird, während der übrige Teil auf irgend eine andere Arbeit draufgeht, z. B. auf die Vergrößerung des Wärmeenergievorrats des Körpers. Bei Rückkehr des Elektrons auf die Normalbahn wird, entsprechend dem Stokesschen Gesetz, ein Quantum  $\varepsilon' < \varepsilon$  ausgesandt.

Im Falle der Oberflächenstreuung der Röntgenstrahlen muß im Auge behalten werden, daß sie in Abhängigkeit von ihrer Härte mehr oder weniger tief in die Materie eindringen, so daß an der Zerstreung auch tiefergelegene Atome teilnehmen, wobei die von diesen ausgesandte Strahlungsenergie bis zur Oberfläche dringen und dann nach außen treten muß.

Einige Beobachter, wie z. B. A. S. Eve (1904), C. A. Sadler und P. Mesham, Gray (1913), Florance (1914), sowie A. H. Compton (1921) hatten bereits vor 1923 die Beobachtung gemacht, daß bei Zerstreung von sehr harten Strahlen die zerstreuten Strahlen etwas weicher sind, als die einfallenden, was nach der Wellentheorie einer Vergrößerung der Wellenlänge entspricht.

Wenn das Quantum eines Röntgenstrahles auf ein Elektron auf günstige Weise trifft, so wird es allgemein gänzlich verausgabt, gemäß der Formel (23), in der die Größe  $P$  gegenüber dem in diesem Falle enormen  $\varepsilon$  vernachlässigt werden kann. Nehmen wir jedoch an, das Quantum  $\varepsilon$  sei sehr groß, das Elektron aber hänge mit dem Atom nur ganz lose zusammen, oder sei sogar ganz frei. Es fragt

Fig. 56.



sich, was in diesem Falle bei einer Begegnung des Quantums mit dem Elektron oder, wie man zuweilen sagt, bei einem Stoß des Quantums auf das Elektron geschieht. Auf diese Frage haben im

Jahre 1923 A. H. Compton und P. Debye theoretisch, und zwar gleichzeitig eine Antwort gegeben. Ihre Überlegungen wollen wir jetzt, wenn auch in vereinfachter Form, betrachten.

Angenommen, das Quantum  $\varepsilon$  fliege in Richtung von  $A$  nach  $B$  (Fig. 56) und in  $B$  befinde sich ein ruhendes freies Elektron, das nach dem Zusammenstoß mit einer gewissen Geschwindigkeit  $v$  in der Richtung  $BC$  fliegt, wobei die kinetische Energie seiner Bewegung auf Kosten eines Teiles der Energie  $\varepsilon$  entsteht. Die übriggebliebene Energie fliegt in Gestalt eines Quantums  $\varepsilon'$  in der Richtung  $BF$ , die mit der Richtung  $ABD$  der ursprünglichen Bewegung des Quantums  $\varepsilon$ , d. h. mit der Richtung der einfallenden Röntgenstrahlen, einen Winkel  $\varphi$  einschließt. Es ist  $BF$  die Richtung, in der wir die zerstreuten Strahlen beobachten, so daß  $\varphi$  ein von uns willkürlich gewählter Winkel ist zwischen den einfallenden und den zerstreuten Strahlen.

Außerdem hängt auch die Art der einfallenden Strahlen, d. h. die Größe des Quantums  $\varepsilon$ , von unserer Wahl ab. Die Richtung  $BC$  der Geschwindigkeit  $v$ , mit der sich das Elektron bewegt, hängt von  $\varepsilon$  und  $\varphi$  ab; dies bedeutet, daß die restlichen Quanten  $\varepsilon'$ , die wir beobachten, nur in dem Falle erhalten werden, wenn die Bewegungsrichtung der Elektronen einen gewissen, ganz bestimmten Winkel  $\psi = \angle CBD$  mit der Richtung  $ABD$  der einfallenden Strahlen einschließt. Wenn wir unsere Beobachtungen unter einem anderen Winkel  $\varphi$  anstellen, so würde dies besagen, daß wir solche Fälle von Stößen vor uns haben, nach denen die Elektronen sich in einer anderen Richtung bewegen.

Es zeigt sich, daß wir den Winkel  $\psi = \angle CBD$  in unsere Berechnungen gar nicht aufzunehmen brauchen, denn wir wollen nur die uns interessierende Größe  $\varepsilon'$  bestimmen; doch läßt sich auch der Winkel  $\psi$  leicht feststellen, wie das aus der folgenden Ableitung zu ersehen sein wird.

Das Relativitätsprinzip (Bd. IV, 2, erste Auflage) ergibt für die kinetische Energie  $J$  des Elektrons den Ausdruck

$$J = m c^2 \left\{ \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - 1 \right\} \dots \dots \dots (23 a)$$

wo  $m$  die Masse des ruhenden Elektrons und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit bedeuten. Diese kinetische Energie muß der verlorenen Energie  $\varepsilon - \varepsilon'$  gleich sein. Das ergibt die erste Gleichung

$$J = m c^2 \left\{ \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - 1 \right\} = \varepsilon - \varepsilon' \dots \dots \dots (24)$$

Wir wollen mit den Buchstaben  $K, K', K_1$  (siehe Fig. 56) die Bewegungsgrößen der Quanten  $\varepsilon, \varepsilon'$  und des Elektrons bezeichnen. Nach Formel (11) haben wir

$$K = \frac{\varepsilon}{c}, \quad K' = \frac{\varepsilon'}{c} \dots \dots \dots (24 a)$$

Wir erhalten  $K_1$ , wenn wir die Masse  $m'$  des bewegten Elektrons mit seiner Geschwindigkeit  $v$  multiplizieren. Das Relativitätsprinzip ergibt für  $m'$  einen Ausdruck, siehe Formel (8), wo die Bezeichnungen andere sind,

$$m' = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \dots \dots \dots (24 b)$$

so daß

$$K_1 = \frac{m_0 v}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \dots \dots \dots (24 c)$$

wird. Das Prinzip von der Erhaltung der Bewegungsgröße besagt, daß  $K$  der vektoriellen Summe von  $K'$  und  $K_1$  gleich sein muß. Dann liefert das Dreieck  $BDF$

$$K^2 = K'^2 + K_1^2 - 2 K' K_1 \cos \varphi \dots \dots \dots (24 d)$$

Setzen wir hier (24a) und (24c) ein, so erhalten wir

$$\frac{m^2 v^2}{1 - \frac{v^2}{c^2}} = \frac{1}{c^2} \{ \varepsilon^2 + \varepsilon'^2 - 2 \varepsilon \varepsilon' \cos \varphi \} \dots \dots \dots (25)$$

In den beiden Gleichungen (24) und (25) sind die Größen  $\varepsilon$  und  $\varphi$  gegeben (siehe oben),  $m$  und  $c$  sind bekannte Weltkonstanten. Es verbleiben also die zwei Größen  $v$  und  $\varepsilon'$ , die eben aus den Gleichungen (24) und (25) bestimmt werden. Der Winkel

$\psi = \angle CBD = \angle BDF$ , der die Richtung der Geschwindigkeit  $v$  des Elektrons bestimmt, wird darauf leicht aus dem Dreieck  $BDF$  ermittelt, wo  $K = BD$  und der Winkel  $\varphi$  gegeben sind, während  $K' = \varepsilon' : c$  gefunden wurde. Eliminiert man aus den Gleichungen (24) und (25) das  $v$ , so findet man für  $\varepsilon'$  den Ausdruck

$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon}{1 + \frac{2\varepsilon}{mc^2} \sin^2 \frac{\varphi}{2}} \dots \dots \dots (26)$$

Führt man die Bezeichnung

$$\frac{mc^2}{\varepsilon} = x \dots \dots \dots (26a)$$

ein, wo  $x$  eine abstrakte Zahl ist, so wird

$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon}{1 + \frac{2}{x} \sin^2 \frac{\varphi}{2}} \dots \dots \dots (26b)$$

Für die Energie  $J$  des Elektrons erhält man nach den Formeln (23a) und (24)

$$J = \varepsilon - \varepsilon' = \varepsilon \frac{\frac{2}{x} \sin^2 \frac{\varphi}{2}}{1 + \frac{2}{x} \sin^2 \frac{\varphi}{2}} \dots \dots \dots (26c)$$

und für den Winkel  $\psi$

$$\text{tg } \psi = - \frac{x}{1+x} \cdot \frac{1}{\text{tg } \frac{\varphi}{2}} \dots \dots \dots (26d)$$

Endlich liefert (23a) als Geschwindigkeit  $v$  des Elektrons

$$v = 2c \frac{\sin \frac{\varphi}{2} \sqrt{x^2 + (2+x) \sin^2 \frac{\varphi}{2}}}{x^2 + 2(1+x) \sin^2 \frac{\varphi}{2}} \dots \dots \dots (26e)$$

Wir wollen die wichtigste dieser Formeln, und zwar (26), in die Sprache der Wellentheorie übersetzen und führen dazu die Wellenlängen  $\lambda$  und  $\lambda'$  der einfallenden und der zerstreuten Strahlen ein, denn bei experimentellen Forschungen hat man es mit Wellenlängen zu tun. Wir müssen in (26)

$$\varepsilon = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{und} \quad \varepsilon' = h\nu' = \frac{hc}{\lambda'}$$

einsetzen. Dann erhält man den einfachen Ausdruck

$$\lambda' = \lambda + 2 \frac{h}{mc} \sin^2 \frac{\varphi}{2} \dots \dots \dots (27)$$

Nach den Formeln (10) und (10a) ist aber

$$\frac{h}{mc} = \bar{\lambda} = 0,0243 \text{ \AA},$$

wo  $\bar{\lambda}$  die Wellenlänge des Strahles bedeutet, dessen Quantum dieselbe Masse besitzt, wie das Elektron. Jetzt ergibt (27)

$$\lambda' = \lambda + 2\bar{\lambda} \sin^2 \frac{\varphi}{2} \dots \dots \dots (27a)$$

oder

$$\lambda' = \lambda + 0,0486 \sin^2 \frac{\varphi}{2} \dots \dots \dots (27b)$$

Bezeichnet man mit  $\Delta\lambda$  die Verschiebung ( $\lambda' - \lambda$ ) des Strahles bei der Zerstreung, so wird

$$\Delta\lambda = \frac{2h}{mc} \sin^2 \frac{\varphi}{2} = 2\bar{\lambda} \sin^2 \frac{\varphi}{2} = 0,0486 \sin^2 \frac{\varphi}{2} (\text{\AA}) \left. \vphantom{\Delta\lambda} \right\} \dots (28)$$

$$= 0,0243 (1 - \cos \varphi) \text{\AA}$$

Diese Endformel bringt ein bemerkenswertes Resultat zum Ausdruck: die Größe der Verschiebung eines Strahles bei Oberflächenstreuung, bezogen auf die Wellenlänge, hängt von den Wellenlängen selbst nicht ab, d. h. sie ist für alle Strahlen bei einem gegebenen Winkel  $\varphi$  zwischen den Richtungen der einfallenden und der zerstreuten Strahlen gleich. Die größtmögliche Verschiebung (bei  $\varphi = 180^\circ$ ) beträgt  $0,0486 \text{ \AA}$ ; das ist eine sehr kleine Größe, deren genaue Messung Schwierigkeiten bereitet.

Die Größe  $x$  in den Formeln (26a, b, c, d, e) hängt von der Art der einfallenden Strahlen ab. In der Sprache der Wellentheorie haben wir

$$x = \frac{mc^2}{\varepsilon} = \frac{mc^2}{h\nu} = \frac{mc}{h} \lambda = \frac{\lambda}{\bar{\lambda}} = \frac{\lambda (\text{\AA})}{0,0243} \dots \dots (28a)$$

Wir erhalten  $x = 1$  bei

$$\lambda = \bar{\lambda} = 0,0243 \text{ \AA} \dots \dots \dots (28b)$$

Es ist erstaunlich, daß der Strahl  $\bar{\lambda}$  in (27a) eine so besondere Rolle spielt; übrigens besagt (28b), daß das Elektron und das Quantum, die zusammenstoßen, im Falle  $x = 1$  gleiche Masse besitzen. Der Strahl  $\bar{\lambda}$  gehört den  $\gamma$ -Strahlen an; unter Benutzung der Röntgenstrahlen haben wir stets

$$\lambda > \bar{\lambda} \text{ und } x > 1 \dots \dots \dots (28c)$$

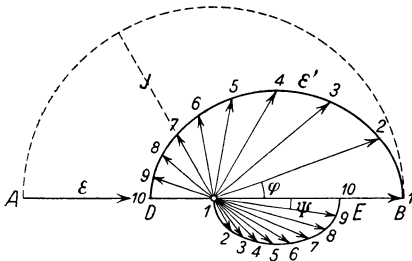
Die Formeln (26 b), (26 c) und (26 d) enthalten die vollständige Lösung unserer Aufgabe. Für gegebene  $\varepsilon$  und  $\varphi$  bestimmen sie die Größe des

neuen Quantums  $\epsilon'$ , das sich in der Richtung  $\varphi$  bewegt, die Richtung  $\psi$  der Bewegung des Elektrons und die Energie  $J$  dieser Bewegung. (26b) kann als eine Formel betrachtet werden, die bei gegebenen  $\varphi$  und  $\epsilon$  das Verhältnis  $\epsilon' : \epsilon$  bestimmt. Die der Bequemlichkeit halber eingeführte Größe  $x$  charakterisiert die Art des einfallenden Strahles; in der Sprache der Wellentheorie ist sie gleich

$$x = \frac{m c^2}{h \nu} = \frac{c m \lambda}{h} \dots \dots \dots (28d)$$

d. h. sie ist der Wellenlänge der einfallenden Strahlen proportional. Betrachten wir etwas näher die Abhängigkeit der Größen  $\epsilon'$ ,  $\psi$  und  $J$  vom Winkel  $\varphi$ , unter dem die Beobachtungen stattfinden. Das Minuszeichen in (26d) bedeutet, daß die Winkel  $\psi$  und  $\varphi$  auf verschiedenen Seiten der Richtung des einfallenden Strahles gelegen sind. In Fig. 57 sind die Re-

Fig. 57.



sultate für den Fall  $x = 1$  dargestellt. Das Quantum  $\epsilon$  kommt von links geflogen; seine Größe ist gleich dem Abschnitt von  $A$  bis zum Punkt, von dem die Pfeile ausgehen und wo sich das ruhende Elektron befindet. Mit diesem Abschnitt als Radius ist der gestrichelte Halbkreis geschlagen, so daß  $AB = 2\epsilon$  ist.

Die Pfeile in der oberen Hälfte der Figur geben die Richtungen an, in denen die Beobachtungen ausgeführt werden und die Quanten  $\epsilon'$  fliegen. Ihre Länge beträgt  $\epsilon'$  und sie bilden mit dem nach dem Punkte  $B$  gerichteten Radius den Winkel  $\varphi$ . Die unteren Pfeile zeigen die Richtung der Bewegung des Elektrons nach dem Stoß; ihre Größe ist gleich der Energie  $J$  des Elektrons, und der Winkel, den sie mit der Richtung vom Zentrum nach  $B$  einschließen, ist gleich  $\psi$ . Die Pfeile sind mit Zahlen von 0 bis 10 versehen, wobei gleiche Zahlen gleichen Beobachtungsfällen entsprechen; beobachtet man z. B. in Richtung der oberen Zahl 5, so bewegt sich das Elektron in der Richtung der unteren Zahl 5. Da  $\epsilon = \epsilon' + J$  ist, siehe (24), so ist offenbar die Summe der Längen zweier Pfeile gleicher Nummer dem Radius  $\epsilon$  des Halbkreises gleich. Der geometrische Ort der Enden der oberen Pfeile ist eine Ellipse, in deren einem Brennpunkt sich das Elektron (Zentrum des Halbkreises) befindet; die Enden der unteren Pfeile liegen ebenfalls auf einer Ellipse und das Elektron befindet sich am Ende der großen Achse derselben. Verlängert man einen oberen Pfeil bis zum Halbkreis (in Fig. 57 punktiert), so ist der Abschnitt zwischen der oberen Ellipse und dem Halbkreise gleich der Energie  $J$ , d. h. der Länge des

entsprechenden unteren Pfeiles (in Fig. 57 die Pfeile 7); so ist z. B.  $AD$  gleich dem unteren Pfeil 10,  $EB$  dem oberen Pfeil 10.

Wie wir sehen, liegt das Gebiet der zerstreuten Elektronen innerhalb eines Winkels  $\frac{\pi}{2}$ , während das Gebiet der zerstreuten Strahlen (Quanten  $\epsilon'$ ) einen Winkel  $\pi$  in Anspruch nimmt. Die Elektronen werden nur nach vorn zerstreut, wobei ihre Energie um so größer ist, je kleiner der Winkel  $\varphi$ ; die Reste  $\epsilon'$  des Quantum  $\epsilon$  dagegen können in verschiedenen Richtungen, von  $\varphi = 0$  bis  $\varphi = \pi$ , fliegen. Bei  $\varphi = 0$  haben wir  $\epsilon' = \epsilon$  und  $J = 0$  bei jedem  $x$ . Ist  $x = 1$  (Fig. 57) und  $\lambda = 0,0243 \text{ \AA}$ , so haben wir

$$\left. \begin{array}{l} \text{bei } \varphi = \frac{\pi}{2} \dots \frac{\epsilon'}{\epsilon} = \frac{1}{2} \quad \text{und} \quad \frac{J}{\epsilon} = \frac{1}{2} \\ \text{bei } \varphi = \pi \dots \frac{\epsilon'}{\epsilon} = \frac{1}{3} \quad \text{und} \quad \frac{J}{\epsilon} = \frac{2}{3} \end{array} \right\} \dots \dots (28e)$$

Somit ist von den zwei Pfeilen 10 der eine zweimal so lang wie der andere und  $EB$  ist gleich einem Drittel des Halbmessers.

Je größer  $x$ , also auch die Wellenlänge des einfallenden Strahles, siehe (28d), um so größer ist  $\epsilon' : \epsilon$  und um so kleiner  $J : \epsilon$ ; mit anderen Worten, je kleiner das heranfliegende Quantum, um so größer ist relativ sein Rest  $\epsilon'$  und um so kleiner die Energie  $J$ . Ist  $x = 2$  und  $\lambda = 0,0486 \text{ \AA}$ , so wird

$$\left. \begin{array}{l} \text{bei } \varphi = \frac{\pi}{2} \dots \frac{\epsilon'}{\epsilon} = \frac{2}{3} \quad \text{und} \quad \frac{J}{\epsilon} = \frac{1}{3} \\ \text{bei } \varphi = \pi \dots \frac{\epsilon'}{\epsilon} = \frac{1}{2} \quad \text{und} \quad \frac{J}{\epsilon} = \frac{1}{2} \end{array} \right\} \dots \dots (28f)$$

Es ist von Wichtigkeit, zu bemerken, daß die Verteilung der zerstreuten Elektronen hier ganz anders ist, als beim photoelektrischen Effekt, auf den wir im nächsten Kapitel zurückkommen werden, siehe auch den nächsten Paragraphen. Formel (28) ergibt eine Verschiebung  $\Delta \lambda$ , die von  $\lambda$  unabhängig ist, d. h. für alle einfallenden Strahlen die gleiche Größe besitzt, wenn der Winkel  $\varphi$  einen gegebenen Wert hat. In folgender Tabelle sind die nach Formel (28) berechneten Größen der Verschiebung  $\Delta \lambda$  in Ångström für verschiedene  $\varphi$  angegeben.

$\varphi$	$\Delta \lambda$ Å	$\varphi$	$\Delta \lambda$ Å
30°	0,003	90°	0,024
45	0,007	105	0,030
60	0,012	120	0,036
75	0,018	135	0,041

} \dots \dots (29)



Man muß festhalten, daß diese Größen  $\Delta\lambda$  nur unter den Bedingungen, die der Ableitung der Formel (28) zugrunde gelegt wurden, richtig sein können. Hierher gehört vor allem die Bedingung, daß das Elektron, auf welches das Quantum auftrifft, ruhend und frei ist, oder mit dem Atom nur ganz lose zusammenhängt; letzterem Umstand kann die Bedingung an die Seite gestellt werden, daß das Quantum  $\epsilon$  selbst sehr groß ist, so daß die zum Herausreißen des Elektrons aus dem Atom erforderliche Arbeit vernachlässigt werden kann. Es folgt daraus, daß die Versuche mit der Zerstreuung der Strahlen durch die Oberflächenschicht eines Körpers nur dann der theoretischen Formel (28) nahekommende Resultate ergeben können, wenn man sich Strahlen von sehr kleiner Wellenlänge bedient, z. B.  $\gamma$ -Strahlen oder der äußersten Röntgenstrahlen, und sie auf die Oberfläche von solchen Stoffen richtet, in deren Atomen die Elektronen relativ lose gebunden sind. Hierher gehören die Atome von Elementen, die ein geringes Atomgewicht besitzen; denn ihre Kerne haben eine kleine positive Ladung und ziehen die Elektronen infolgedessen nicht so stark an. Von solchen Elementen wäre der Kohlenstoff (Graphit) zu nennen, an dessen Stelle auch Stoffe, wie Paraffin, Papier usw., genommen werden können.

Für die ersten genauen Versuche wählte A. H. Compton  $K\alpha$ -Strahlen des Molybdäns ( $\lambda = 0,71 \text{ \AA}$ ) und ließ sie unter verschiedenen Winkeln auf eine Graphitoberfläche auftreffen, wobei er die zerstreuten Strahlen in verschiedenen Richtungen beobachtete, hauptsächlich aber bei  $\varphi = 90^\circ$ , bei dem  $\Delta\varphi = 0,024 \text{ \AA}$ , siehe (29), sein muß. Die Versuche haben die Existenz der Verschiebung bestätigt, wobei im Mittel ein  $\Delta\varphi = 0,019 \text{ \AA}$  erhalten wurde, was bei der großen Schwierigkeit, mit der eine genaue Messung der Größe  $\Delta\varphi$  verknüpft ist, als ein befriedigendes Resultat bezeichnet werden kann. Auf diese Weise ist es zum erstenmal experimentell bewiesen worden, daß ein Fall möglich ist, wo das Quantum bei einem Stoß nur zum Teil verbraucht wird, während sich der Rest in Gestalt eines kleineren Quantums in einer anderen Richtung bewegt. Spätere Versuche führte A. H. Compton mit  $\gamma$ -Strahlen ( $\lambda = 0,024 \text{ \AA}$ ) und mit Röntgenstrahlen von  $\lambda = 0,12 - 0,15$  usw. bis  $0,32 \text{ \AA}$  aus. Zahlen führen wir nicht an. Es genügt, wenn wir sagen, daß für Graphit, Paraffin und Aluminium Zahlen gefunden wurden, die den in (29) angegebenen nahe stehen. Für Cu, Sn und Pb jedoch wichen die Beobachtungsergebnisse von den theoretischen bedeutend ab; so wurde für Pb,  $\lambda = 0,17 \text{ \AA}$  und  $\varphi = 90^\circ$ , ein  $\Delta\lambda = 0,011$ , statt  $0,024 \text{ \AA}$  gefunden.

Es ist nun sehr wichtig, daß man zusammen mit der verschobenen Linie (Wellenlänge  $\lambda'$ ) stets auch eine nicht verschobene Linie beobachtet, für die die Wellenlänge dem  $\lambda$  der einfallenden Strahlen gleich ist.

Wir verweilen nicht bei der ersten der zwei Hypothesen, die A. H. Compton vorschlug, um die Art der Entstehung der nicht verschobenen Linie zu erklären; denn die Beobachtungen stimmen mit dieser Hypothese nicht überein. Wir weisen dagegen auf die zweite hin, die in etwas abgeänderter Form heute wohl allgemein angenommen wird. In Formel (28) ist  $m$  die Masse des Elektrons, auf das das Quantum auftrifft. Es ist klar, daß die Gestalt der Formel unverändert bleibt, wenn das Quantum auf irgend eine andere Masse  $M$  trifft, die dann in (28) an Stelle von  $m$  gesetzt werden muß. A. H. Compton nahm an, daß der Stoß des Quantums auch auf eine Gesamtheit von mehreren Elektronen erfolgen kann, wobei  $\Delta\lambda$  zu klein werden kann, als daß es gemessen werden könnte, denn  $\Delta\lambda$  ist umgekehrt proportional der Masse, auf die das Quantum trifft. Einfacher ist die Annahme, daß eine Zerstreung der Strahlen ohne Änderung von  $\lambda$  — genauer ohne Änderung von  $\epsilon$  — bei einem Stoß des Quantums gegen den Kern eines Atoms erfolgt, dessen Masse so groß ist, daß  $\Delta\lambda$  verschwindend klein wird. Natürlich ist der nicht verschobene Strahl um so intensiver, je größer  $\lambda$  (je kleiner  $\epsilon$ ) und je größer das Atomgewicht des die Streuung bewirkenden Stoffes. Es sei noch bemerkt, daß bei gegebenem  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) der verschobene Strahl um so intensiver ist, je größer  $\varphi$ .

**§ 7. Theoretische Untersuchungen des Compton-Effekts.** Die Entdeckung von A. H. Compton hat eine große Zahl von theoretischen und experimentellen Arbeiten hervorgerufen, deren nach Möglichkeit vollständige (bis September 1925) Übersicht im Literaturverzeichnis angeführt wird. Im Sommer 1925 erschien eine ausführliche Übersicht der wichtigsten, hierher gehörenden theoretischen Arbeiten, zusammengesetzt von G. Wentzel. In diesem Paragraphen werden wir zuerst hauptsächlich die theoretischen Arbeiten betrachten und darauf die experimentellen. Von ihnen zeichnen sich die ersten fast sämtlich durch große Kompliziertheit aus, so daß wir uns mit kurzen Andeutungen begnügen müssen. Übrigens wird sich auf viele von ihnen wahrscheinlich das in § 4, Punkt 5 Gesagte beziehen. Fast alle theoretischen Arbeiten sind in den Jahren 1924 und 1925 erschienen.

Betrachten wir vor allem eine interessante theoretische Arbeit von A. H. Compton selbst. Wir hatten bei Ableitung der Formel (28) angenommen, das Elektron sei frei. A. H. Compton untersucht die Frage nach dem Stoß des Quantums gegen ein Elektron, das entsprechend der Bohrschen Theorie mit dem Atom zusammenhängt. In diesem Falle muß die Formel (24) der Erhaltung der Energie noch Glieder enthalten, die die Arbeit der Ionisation des Atoms (Losreißen des Elektrons, Kap. 9) und die kinetische Energie des Atoms zum Ausdruck bringen, und Formel (25) der Erhaltung des Impulses noch ein Glied,

das den Impuls  $P$  des Atoms bestimmt. Die Berechnung ergibt für  $\Delta\lambda$  einen komplizierten Ausdruck, der den nach Größe und Richtung unbekanntem Impuls  $P$  enthält. Es zeigt sich, daß man das  $\Delta\lambda$  am kleinsten erhält, wenn das die Streuung bewirkende Elektron überhaupt keine kinetische Energie der Bewegung erwirkt. In diesem Falle ist

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{\lambda_1 - \lambda} \dots \dots \dots (30)$$

Hier ist  $\lambda_1$  die Wellenlänge, die dem Ionisationspotential, siehe Kap. 9, oder dem Ende des Absorptionsspektrums des betreffenden Elementes, siehe Kap. 6, § 6, Punkt 3, entspricht; offenbar ist  $\lambda_1 > \lambda$ . Den zweiten Grenzfall erhält man, wenn die ganze Energie  $\epsilon$  des Quants vom Elektron absorbiert wird, so daß  $\epsilon' = 0$  ist. Das entspricht einem

$$\Delta\lambda = \infty \dots \dots \dots (30a)$$

denn es ist  $\lambda' = \infty$ . Dann haben wir eine photoelektrische Erscheinung (Bd. IV, 2, erste Auflage und hier Kap. 11) vor uns. Um einen bestimmteren Wert für  $\Delta\lambda$  zu erhalten, muß man irgend eine Hypothese einführen, die sich auf den Impuls  $P$  des Atoms bezieht. A. H. Compton setzt  $P$  gleich dem Impuls, den das Elektron bei seinem Losreißen vom Atom erhält. Die auf das Losreißen des Elektrons verbrauchte Energie beträgt  $\epsilon_1 = h\nu_1 = hc:\lambda_1$ ; ihr entspricht ein Impuls, siehe (12),  $\epsilon:c = h:\lambda_1$ . Wir setzen also

$$P = h:\lambda_1 \dots \dots \dots (30b)$$

Als Richtung des Atomimpulses  $P$  wird die Richtung des einfallenden Strahls ( $\lambda$ ) angenommen. Eine solche Hypothese führt zu der Formel

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{\lambda_1 - \lambda} + 0,0486 \sin^2 \frac{\varphi}{2} \dots \dots \dots (30c)$$

statt zu (28). Ein Vergleich dieser Formel mit den Beobachtungsergebnissen ergab eine völlig zufriedenstellende Übereinstimmung.

Es sei bemerkt, daß W. Duane (siehe unten) und seine Mitarbeiter die von ihnen beobachtete Verschiebung durch eine tertiäre Wirkung erklärten: die Strahlen rufen Photoelektronen hervor (sekundäre Wirkung), die ihrerseits das Erscheinen von weiteren Röntgenstrahlen bewirken. Jedoch beweist A. H. Compton, daß die Beobachtungsergebnisse mit Duanes Annahme nicht übereinstimmen (z. B. die Polarisation der durch leichte Elemente unter einem Winkel  $\varphi = 90^\circ$  zerstreuten Strahlen), doch in die bereits dargelegte Theorie von Compton selbst sehr gut hineinpassen.

Ebenfalls im Jahre 1924 erschien eine Arbeit von A. H. Compton und J. C. Hubbard, welche die Ableitungen der Quanten- und der Wellentheorie in ihrer Anwendung auf die Zerstreuung der Strahlen miteinander vergleichen. Sie untersuchen speziell die Verteilung der Energie

$J$  unter den Elektronen, die sich in verschiedenen Richtungen  $\psi$  (Fig. 57) bewegen. Die Autoren führen an Stelle der Größe  $x$ , siehe (26 a), deren wir uns bedienen, eine ihr reziproke Größe  $\alpha = 1 : x$  ein; wir wollen hier den Buchstaben  $x$  beibehalten. Für die Energie  $J$  haben wir die Formel (26 c). Nimmt man aus (26 d) den Winkel  $\varphi$  und setzt ihn in (26 c) ein, so erhält man die Energie  $J$  der Elektronen als Funktion des Winkels  $\psi$  zwischen den Richtungen der einfallenden Strahlen ( $ADB$  in Fig. 57) und der Bewegungsrichtung der Elektronen:

$$J = \frac{2 x \varepsilon \cos^2 \psi}{(1 + x)^2 - \cos^2 \psi} \dots \dots \dots (31)$$

Diese Größe hat ihr Maximum  $J_0$  bei  $\psi = 0$ , und zwar

$$J_0 = \frac{2}{2 + x} \varepsilon \dots \dots \dots (31 a)$$

Die Formel (31) zeigt, daß die Hauptmasse der Elektronen in der Richtung nach vorn geschleudert wird, d. h. unter kleinen Winkeln mit der Richtung der einfallenden Strahlen. Unter Benutzung der Formel von C. T. R. Wilson, die die Energie und die Flugweite  $\sigma$  der  $\beta$ -Strahlen miteinander verbindet, finden die Autoren für die nach Formel (31) zerstreuten Elektronen den Ausdruck

$$\sigma = \frac{4 \varepsilon^2}{(x + 2)^2} = \frac{4 h^4 \nu^4}{(m c^2 + 2 h \nu)^2} \dots \dots \dots (31 b)$$

Diese Formel stimmt mit den Versuchsergebnissen ziemlich gut überein; Abweichungen können durch die Ungleichartigkeit der einfallenden Strahlen erklärt werden. Endlich zeigen die Autoren, daß die Wellentheorie für die Energie der Elektronen die gleiche Größe in Richtung der einfallenden Strahlen ergibt, während man für  $\sigma$  eine Größe gewinnt, die 16 mal kleiner ist als die beobachtete. Aus diesem Grunde sowie auf Grund anderer Überlegungen kommen die Autoren zum Schluß, daß dem Quantenaufbau der einfallenden Röntgenstrahlen der Vorzug gebührt.

Im Jahre 1925 veröffentlichten A. H. Compton und A. W. Simon die Resultate ihrer neuen Untersuchungen der Flugweiten der Elektronen, die man bei Zerstreuung von harten Röntgenstrahlen erhält, wobei ihre Spuren, die man nach der Methode von C. T. R. Wilson gewann, sich von den Spuren der Photoelektronen leicht unterscheiden ließen. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle angegeben. In der ersten Rubrik steht die Spannung (in Kilovolt) in der Röntgenröhre; in der zweiten die entsprechende Wellenlänge; in der dritten die beobachteten Flugweiten  $\sigma$ ; in der vierten die nach Formel (31 b) der Quantentheorie be-

rechneten  $\sigma$ ; in der fünften dieselben Größen, auf Grund der Wellentheorie ermittelt.

Kilovolt	$\lambda$ Å	$\sigma$ beob. mm	$\sigma$ nach der Quantentheorie mm	$\sigma$ nach der Wellentheorie mm
21	0,71	0,0	0,06	0,004
34	0,44	0,0	0,3	0,02
52	0,29	2,5	1,8	0,1
74	0,20	6	6	0,4
88	0,17	9	12	0,7
111	0,13	24	18	1,5

Wie man sieht, sprechen die Beobachtungen laut zugunsten der Quantentheorie der Strahlung.

Die genannten Autoren haben das  $\sigma$  auch bei verschiedenen Winkeln  $\psi$  bestimmt; auch hier erhielt man Übereinstimmung mit der Quantentheorie, wie aus folgender Tabelle ( $\lambda = 0,13 \text{ \AA}$ ) zu ersehen ist:

	$\psi$		
	0—30° mm	30—60° mm	60—90° mm
$\sigma$ beobachtet	9	4	0,9
$\sigma$ berechnet.	11	4	0,3

Zu einem ähnlichen Resultat kam auch H. Ikenti (1925), der sich der  $K$ -Strahlen des Wolframs ( $\lambda = 0,21 \text{ \AA}$ ) bediente; auch er gelangte für  $\sigma$  unter verschiedenen Winkeln  $\psi$  zu einer guten Übereinstimmung mit der Quantentheorie.

D. W. Skobeltzyn (1924) untersuchte mit Hilfe eines magnetischen Feldes die Größe  $\sigma$  für Elektronen, die durch  $\gamma$ -Strahlen zerstreut waren; er fand die Abhängigkeit der Größe  $\sigma$  von  $\psi$  in dem von der Compton'schen Formel vorausgesagten Sinne.

Im Jahre 1924 erschien noch eine Reihe von Arbeiten von A. H. Compton und Y. H. Woo, die die Existenz des Compton-Effekts ( $K$ -Strahlen des Molybdäns) für Li, B, C, O (als  $H_2O$ ), Holz, Zucker usw. bestätigten. Es zeigte sich, daß der Effekt in den Atomen hervorgerufen wird; er hängt nicht von der chemischen Verbindung ab, in die das zerstreute Element eingeht.

Wie gesagt, ist in den letzten zwei Jahren eine große Zahl von theoretischen Arbeiten zur Frage nach der Zerstreung der Strahlungsenergie durch Elektronen erschienen. In ihnen gingen die Autoren ent-

weder von der reinen Quantentheorie aus, oder sie versuchten eine Art Mittelding zwischen dieser und der Wellentheorie aufzubauen. In einigem Zusammenhang mit dem Compton-Effekt steht die umfangreiche Arbeit von W. Pauli jr., der die Gleichgewichtsbedingungen einer großen Zahl von Elektronen, deren Geschwindigkeiten nach dem Maxwell'schen Gesetz (Bd. II) verteilt sind, und von Lichtquanten, die der schwarzen Strahlung, d. h. der Planckschen Formel (Bd. II und IV, 1, erste Auflage) entsprechen, untersucht. Dabei bedient sich der Autor der Vorstellungen von P. Debye und A. H. Compton, d. h. er nimmt an, daß bei einer Begegnung zwischen einem Elektron und einem Quantum der Stoß nach den Gesetzen von der Erhaltung der Energie und der vektoriellen Erhaltung des Impulses erfolgt.

G. E. M. Jauncey und seine Mitarbeiter H. L. May und H. E. Stauss haben eine große Zahl von hauptsächlich theoretischen Arbeiten bezüglich der Zerstreuung der Röntgenstrahlen von großer Härte veröffentlicht und dabei besonders die Frage nach der Verteilung des Stromes  $S$  der zerstreuten Energie in verschiedenen Richtungen, die durch den Winkel  $\varphi$

(Fig. 57) bestimmt werden, betrachtet. Die Wellentheorie gibt die Lösung dieser Aufgabe (J. J. Thomson); bei einer ruhenden Quelle der zerstreuten Strahlen erhält man eine Formel von der Gestalt

$$S = C \frac{1 + \cos^2 \varphi}{2} \dots \dots \dots (32)$$

Im Falle, daß sich das Zentrum der Zerstreuung bewegt, nimmt die Formel eine kompliziertere Gestalt an, die wir nicht weiter anführen. G. E. M. Jauncey nimmt an, daß für große Wellenlängen  $\lambda$  der primären Strahlen die Quanten- und die Wellentheorie gleiche Resultate ergeben müssen. Wir wollen nur bemerken, daß die Endformeln von den Comptonschen etwas abweichen, doch ist der Unterschied zu gering, als daß die Frage auf experimentellem Wege gelöst werden könnte. P. Debye und besonders Y. H. Woo gingen in derselben Richtung vor und leiteten verschiedene, zum Teil sehr komplizierte Formeln für die Abhängigkeit des Stromes  $S$  vom Winkel  $\varphi$  ab. Ferner hat A. H. Compton die Formel von Woo abgeändert, indem er annahm, daß  $S$  bei  $\varphi = 0$  in

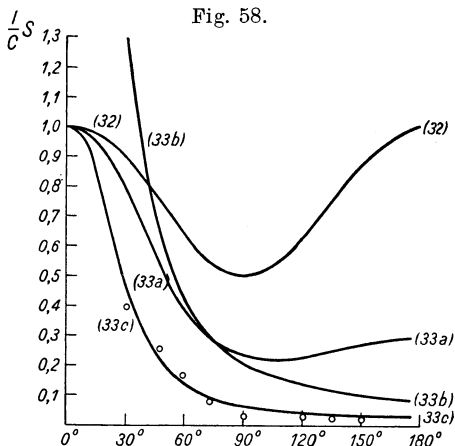


Fig. 58.

denjenigen Wert von  $C$ , siehe (32), übergehen muß, den die Wellentheorie liefert. Wir bemerken, daß wir hier eine Art Anwendung des Korrespondenzprinzips (Kap. 5, § 7 und 8) vor uns haben. Auf diese Weise gewann man statt der klassischen Formel (32) drei Formeln von P. Debye, Y. H. Woo und A. H. Compton, die wir in dieser Reihenfolge anführen wollen.

$$S = C \frac{1}{1 + \frac{\bar{\lambda}}{\lambda}(1 - \cos \varphi)} \cdot \frac{1 + \cos^2 \varphi}{2} \dots \dots \dots (33a)$$

$$S = C \frac{1 + 2\frac{\bar{\lambda}}{\lambda}}{\left[1 + \frac{\bar{\lambda}}{\lambda}(1 - \cos \varphi)\right]^5} \left\{ \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} + \frac{\bar{\lambda}}{\lambda} \left(1 + \frac{\bar{\lambda}}{\lambda}\right) (1 - \cos \varphi)^2 \right\} (33b)$$

$$S = C \frac{1}{\left[1 + \frac{\bar{\lambda}}{\lambda}(1 - \cos \varphi)\right]^5} \left\{ \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} + \frac{\bar{\lambda}}{\lambda} \left(1 + \frac{\bar{\lambda}}{\lambda}\right) (1 - \cos \varphi)^2 \right\} (33c)$$

Hier ist  $\bar{\lambda} = 0,0243 \text{ \AA}$ , siehe (10) und (10a). Um die Frage nach dem Grade der Tauglichkeit dieser Formeln zu lösen, untersuchte A. H. Compton die Verteilung der zerstreuten Strahlen, indem er sich der äußerst harten RaC-Strahlen bediente, für die  $\lambda = 0,022 \text{ \AA}$  beträgt, so daß  $\bar{\lambda}:\lambda = 1,10$  wird. In Fig. 58 sind vier Kurven dargestellt, aus denen man die Abhängigkeit der Größe  $S$  von  $\varphi$  nach den Formeln (32) und (33a, b, c) ersieht; die Nummern derselben sind in der Zeichnung angegeben. Die Abszissen sind die Winkel  $\varphi$ , die Ordinaten die Größen  $S:C$ . Die Kurve (33b) ergibt für  $\varphi = 0$  eine Ordinate 3,2 außerhalb der Zeichnung. Durch kleine Kreise sind die Messungsergebnisse markiert, die mit der Formel (33c) von A. H. Compton gut übereinstimmen; die Kurven (33a) und (33b) dagegen liegen zu hoch.

Ist einmal die Energieverteilung im zerstreuten Strom bekannt, so kann das Verhältnis der Energie des ganzen zerstreuten Stromes zur Energie des einfallenden, d. h. der Streukoeffizient  $\delta$ , berechnet werden. Die drei soeben erwähnten Formeln ergeben drei verschiedene Werte von  $\delta$ . Wir führen nur den aus der Comptonschen Theorie resultierenden an:

$$\delta = \delta_0 \frac{1}{1 + 2\frac{\bar{\lambda}}{\lambda}} \dots \dots \dots (34)$$

Hier ist  $\delta_0$  ein Ausdruck, zu dem die Wellentheorie führt, und zwar ist

$$\delta_0 = \frac{4\pi}{3} \frac{N e^4}{c^4 m^2} \dots \dots \dots (34 a)$$

$N$  ist die Anzahl der Elektronen pro Volumeneinheit;  $\bar{\lambda} = 0,0243 \text{ \AA}$ , siehe (10) und (10a). Unter Benutzung der Messungen von C. W. Hewlett findet A. H. Compton eine gute Übereinstimmung mit der Formel (34). Außerdem haben Compton und Simon in der erwähnten Arbeit (1925) die Zerstreuung der Elektronen nach der Methode von C. T. R. Wilson (Spuren im Nebel) untersucht, was sie in den Stand setzte, das Verhältnis der Größe  $\delta$  zum Absorptionskoeffizienten zu berechnen. Auch in diesem Falle erhielt man gute Übereinstimmung mit der Theorie, besonders wenn es sich um harte Strahlen ( $\lambda < 0,2 \text{ \AA}$ ) handelte.

In engem Zusammenhang mit der Frage nach der Energieverteilung der zerstreuten Strahlen in verschiedenen Richtungen  $\varphi$  steht die Frage nach der Verteilung der Elektronen in verschiedenen Richtungen  $\psi$ . Wir hatten die Formel (26d) gewonnen, die die Winkel  $\varphi$  und  $\psi$  miteinander in Zusammenhang bringt; in ihr wird  $x$  durch die Formel (26a) bestimmt. Wir wollen sie in die Sprache der Wellentheorie übersetzen, indem wir in Betracht ziehen, daß  $h : mc = \bar{\lambda} = 0,0243 \text{ \AA}$  ist, siehe (10) und (10a); setzen wir  $\epsilon = h\nu$  und  $c : v = \lambda$  ein, so erhalten wir (unter Fortlassung des Vorzeichens)

$$\text{tg } \psi = \frac{\lambda}{\lambda + \bar{\lambda}} \text{cotg } \frac{\varphi}{2} \dots \dots \dots (35)$$

Bei großen  $\lambda$  ergibt das

$$\text{tg } \psi = \text{cotg } \frac{\varphi}{2}, \text{ d. h. } \psi = \frac{\pi}{2} - \frac{\varphi}{2} \dots \dots \dots (35 a)$$

Bei kleinen  $\lambda$  dagegen verliert dies Verhältnis seine Gültigkeit. Die Zahl  $dZ$  der zerstreuten Lichtquanten  $\epsilon'$ , die in die Längeneinheit des kleinen Winkels  $d\varphi$  hineinfliegen, muß offenbar der Anzahl der Elektronen gleich sein, die in das Gebiet des kleinen Winkels  $\psi$  geraten, wenn  $\varphi$  und  $\psi$  durch die Formel (35) zusammenhängen. A. H. Compton und J. C. Hubbard haben das  $dZ$  auf Grund der Formeln (33b) und (34a) berechnet. Sie fanden den komplizierten Ausdruck

$$dZ = \delta_0 \frac{i}{h\nu} \cdot \frac{3 a (a^2 \text{tg}^4 \psi + b^2) \sin \psi d\psi}{(a \text{tg}^2 \psi + b)^4 \cos^3 \psi} \dots \dots (35 b)$$

Hier ist  $\delta_0$  in (32b) gegeben,  $i$  ist die Energie pro Volumeneinheit der einfallenden Strahlen

$$a = \left(1 + \frac{\bar{\lambda}}{\lambda}\right)^2, \quad b = \left(1 + 2\frac{\bar{\lambda}}{\lambda}\right) \dots \dots \dots (35 c)$$



Wir hatten die Formel (31), die die Energie  $J$  eines in der Richtung  $\psi$  fliegenden Elektrons bestimmt. Nimmt man aus ihr  $\psi$  und  $d\psi$  und setzt sie in (35 b) ein, so erhält man offenbar die Zahl  $dZ$  der Elektronen, die beim Stoß des Quantums eine Energie zwischen  $J$  und  $J + dJ$  erlangen. Compton und Hubbard erhalten die Formel

$$dZ = \delta_0 \frac{i}{h\nu} \cdot \frac{3\lambda}{2(\lambda + 2\bar{\lambda})} \left[ 1 - 2\frac{J}{J_0} + 2\frac{J^2}{J_0^2} \right] \frac{dJ}{J_0} \dots \quad (35 d)$$

wo, siehe (31 a),

$$J_0 = h\nu \frac{2\bar{\lambda}}{\lambda + 2\bar{\lambda}} \dots \dots \dots \quad (35 e)$$

die maximale Energie bei  $\psi = \varphi = 0$  ist. Den Ausdruck (33 e) erhält man, wenn man in der Formel (31 a) den ersten Faktor in die Sprache der Wellentheorie übersetzt, wie dies bei der Ableitung der Formel (35) geschah. Wird (35 b) von  $\psi = 0$  bis  $\psi = \frac{\pi}{2}$ , oder (35 d) von  $J = 0$  bis  $J = J_0$  integriert, so erhält man

$$\int dZ = \delta \frac{i}{h\nu} \dots \dots \dots \quad (35 f)$$

Hier steht auf der rechten Seite die Zahl der zerstreuten Quanten von allen, die auf die Volumeneinheit der einfallenden Strahlen entfallen; es ist klar, daß die Zahl der entstandenen Elektronen ihr gleich sein muß, denn bei jedem Stoß entstehen ein Quantum  $\epsilon'$  und ein Elektron. Bei der experimentellen Nachprüfung bedienten sich A. H. Compton und A. W. Simon der Formel (35 d), indem sie folgendermaßen überlegten. Die Flugweite  $\sigma$  der Elektronen ist proportional dem Quadrat der Energie  $J$  (Gesetz von Whiddington); es ist daher

$$\frac{J}{J_0} = \sqrt{\frac{\sigma}{\sigma_0}} \dots \dots \dots \quad (36)$$

Formel (35 d) ergibt

$$\frac{dZ}{d\sigma} = A \frac{1}{\sqrt{\sigma}} \left\{ 1 - 2\sqrt{\frac{\sigma}{\sigma_0}} + 2\frac{\sigma}{\sigma_0} \right\} \dots \dots \dots \quad (36 a)$$

wo  $\sigma_0$  die maximale Flugweite und  $A$  einen Proportionalitätsfaktor bezeichnen. Compton und Simon fanden die Verteilung der Flugweiten in vollkommener Übereinstimmung mit der Formel (36 a). In folgender Tabelle sind in Prozenten die Flugzahlen eines bestimmten  $\sigma : \sigma_0$  auf Versuchswegen gefunden und nach der Formel (36 a) berechnet angegeben.

	$\sigma/\sigma_0$				
	0 - 0,2	0,2 - 0,4	0,4 - 0,6	0,6 - 0,8	0,8 - 1,0
Beobachtet . . . . .	56	28	10	3	3
Berechnet . . . . .	53	22	14	8	3

Die Verteilung der Flugweiten  $\sigma$  in verschiedenen Richtungen  $\psi$  wurde auch in Übereinstimmung mit (35b) gefunden; für die primären Strahlen von 111 Kilovolt ergab die Verteilung in Prozenten

	$\psi$			
	0 — 30°	30 — 60°	60 — 90°	90 — 180°
Berechnet . . . . .	28	39	27	0
Beobachtet . . . . .	34	50	22	0

Wir wenden uns jetzt anderen theoretischen Arbeiten zu. Frl. Prof. Lise Meitner gab eine vorzügliche Darlegung der Theorie des Compton-Effekts, wobei sie ihr besonderes Augenmerk auf die Methode zur Unterscheidung der bei diesem Effekt entstehenden Elektronen von Photoelektronen richtete. E. Bauer, P. Auger und F. Perrin änderten die Ableitung der Grundformeln von Compton in der Annahme, daß ein freies Elektron das ganze Quantum absorbiert und infolge des Strahlendruckes eine gewisse Geschwindigkeit erlangt; seine Masse ändert sich dabei. Darauf sendet das Elektron ein Quantum aus; die Anwendung der Gesetze von der Erhaltung der Energie und des Impulses führt zu den Comptonschen Formeln.

G. Mie (1925) erklärt, von der Theorie von Bohr, Slater und Kramers ausgehend, den Compton-Effekt, in der Annahme, daß ein völlig freies Elektron die Rolle eines Oszillators spielen kann, indem es den Vorrat an innerer Energie ändert. Hier scheint die Idee von irgend einer Struktur des Elektrons durch. G. Mie leitet die Formeln von Debye ab und weist auf den Unterschied zwischen der Art der Entstehung des Compton-Effekts und der Photoelektronen (Stöße der ersten oder der zweiten Art, siehe Kap. 9). A. P. Wills wandte die Theorie von Compton auf gebundene Elektronen an, wobei die Hauptrolle dem Einfluß des Atomkerns auf das Elektron in der Zeit zwischen der Absorption und der Emission des Quantums zugeschrieben wird.

S. J. Wawiloff (1925) untersuchte die Frage nach dem Compton-Effekt bei gewöhnlicher Reflexion und nach seiner Rolle bei Versuchen über Interferenz von Strahlen. Als Beispiel betrachtet er den Versuch von Lloyd (Bd. II) über die Interferenz zweier Strahlen, von denen der eine direkt von der Quelle kommt, während der andere von einem Spiegel reflektiert wird. Erfolgt bei der Reflexion eine Änderung der Frequenz  $\nu$  um  $\Delta\nu$ , so müssen Lichtschwebungen (Bd. II, Versuche von Righi) entstehen und die Interferenzbanden verwaschen erscheinen. Die Schärfe der beobachteten Banden beweist das Fehlen einer Verschiebung bei Reflexion der sichtbaren Strahlen. Immerhin ist es möglich, daß auf Metallen, die ein geringes Ionisationspotential besitzen (Kap. 9), d. h.

deren Elektronen nicht sehr fest gebunden sind, der Compton-Effekt mit Hilfe der Lichtschwebungen nachgewiesen werden kann.

Es gibt theoretische Versuche zur Lösung der Frage nach dem Zusammenstoß zwischen einem Quantum und einem Elektron, wobei man solange wie möglich der klassischen Wellentheorie folgt, um dann zum Schluß unter Einführung des Quantelns in geringstem Umfang die Formeln der Comptonschen Theorie zu erhalten. Solche dualistische Theorien sind insbesondere von K. Försterling (1924) und O. Halpern (1924) entwickelt worden, die von den Formeln der klassischen Wellentheorie für den Lichtdruck (Bd. IV, 2, erste Auflage, Theorie von Maxwell) ausgehen. O. Halpern betrachtet die Bewegung des Elektrons im Felde einer ebenen, linear polarisierten elektromagnetischen Welle. Es erweist sich, daß das Elektron eine gleichmäßige Beschleunigung in der Bewegungsrichtung der Welle, d. h. des Strahles, erfährt, und es ändert sich infolgedessen die Schwingungsfrequenz  $\nu$ , gemäß einer Formel, die mit dem Dopplerprinzip (Bd. I und II) übereinstimmt; das Elektron beschreibt eine parabolische Bahn, die O. Halpern als klassisches Analogon, im Sinne des Korrespondenzprinzips, der geradlinigen Bewegung in der Theorie von Debye-Compton betrachtet. Der von der ebenen Welle bei der Zerstreuung verlorene Impuls muß als Impuls des Elektrons wiedererscheinen. Eine Übereinstimmung mit den Formeln von Debye-Compton wird erzielt, wenn man annimmt, daß die Geschwindigkeit des Elektrons einen (für die Ableitung passenden) bestimmten Wert gerade in dem Augenblick gewinnt, wo die zerstreute Energie gleich  $h\nu$  ist. Wir vertiefen uns nicht in die weitere Darlegung dieser komplizierten dualistischen Theorien, in denen vieles recht gekünstelt erscheint. Wir bemerken nur, daß auf den tiefen, wenn auch rein formellen Zusammenhang zwischen den Effekten von Compton und Doppler erstmals von A. H. Compton selbst hingewiesen worden ist. Dieser Zusammenhang tritt zutage, wenn man die Ableitung von Schrödinger, siehe § 3, mit der Ableitung der Grundformeln der Theorie von Debye-Compton in § 6 vergleicht.

Wir hatten bis jetzt angenommen, das Elektron, auf welches ein Quantum aufprallt, habe sich vor dem Stoße in Ruhe befunden, was offenbar der Wirklichkeit nicht entsprechen kann. L. de Broglie hat als erster (1925) den Fall des Stoßes eines Quantums auf ein bewegtes Elektron betrachtet. Angenommen, das Elektron besitze im Moment des Stoßes eine Geschwindigkeit  $v$ , die mit der Richtung des einfallenden Strahles einen Winkel  $\psi_0$  bildet. Wir führen noch einen Winkel  $\Theta$  zwischen der Geschwindigkeitsrichtung  $v$  und der Bewegungsrichtung des Quantums  $\varepsilon'$  ein, dann ist

$$\cos \Theta = \cos \psi_0 \cos \varphi + \sin \psi_0 \sin \varphi \cos \Phi,$$

wo  $\Phi$  der dem Winkel  $\Theta$  gegenüberliegende Flächenwinkel ist. Die Prinzipien der Erhaltung der Energie und des Impulses liefern die vier erforderlichen Gleichungen, aus denen die Verschiebung  $\Delta\lambda$  ermittelt werden kann.

Man erhält den Ausdruck

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda \frac{v}{c} (\cos \psi_0 - \cos \Theta) + 2 \bar{\lambda} \sin^2 \frac{\varphi}{2} \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}{1 - \frac{v}{c} \cos \psi_0} \dots (37)$$

Setzt man hier  $v = 0$ , so gewinnt man natürlich die frühere Formel (28). G. Wentzel zeigt in seiner Übersicht, aus der wir in diesem Paragraphen vieles entnommen haben, daß bei großen  $v$  der Compton-Effekt gewissermaßen verblaßt und vom Doppler-Effekt abgelöst wird. In diesem Falle kann eine negative Verschiebung  $\Delta\lambda < 0$  erhalten werden, und zwar, wenn die Geschwindigkeit  $v$  des Elektrons beim Stoß abnimmt; dies ist aber bei Erfüllung der Bedingung  $\psi_0 > \frac{\pi}{2}$  stets der Fall. Bei  $\psi_0 = \pi$  und genügend großem  $v$  haben wir

$$\Delta\lambda \geq 0,$$

wenn

$$\frac{v}{\sqrt{c^2 - v^2}} \leq \frac{\bar{\lambda}}{\lambda} \dots \dots \dots (37a)$$

ist. Es wurde in Kap. 6, § 10 gesagt, daß nach einigen Forschern die Reflexion der Röntgenstrahlen durch Kristalle nicht genau der Bragg'schen Formel folgt. Wir haben die Arbeiten von E. Hjalmar und P. P. Ewald erwähnt und die theoretische Formel des letzteren angeführt. Die Entdeckung von A. H. Compton bringt uns auf den Gedanken, daß die Verschiebung  $\Delta\lambda$  bei der Messung der Wellenlängen von Röntgenstrahlen mit Hilfe der Diffraktionsreflexion durch Kristalle eine gewisse Rolle spielen kann. Mit dieser Frage befaßte sich G. E. M. Jauncey in einer seiner zahlreichen Arbeiten über diese Art Reflexion. Diese Arbeit, in der auch die betreffende Literatur angegeben ist, erschien 1924 in Proc. Nat. Acad. Amer. 10, 57. Ohne auf Einzelheiten einzugehen, bemerken wir, daß Jauncey als Resultat seiner sorgfältigen Analyse findet, daß die bemerkten Abweichungen von der Bragg'schen Formel mit dem Compton-Effekt nichts zu tun haben.

**§ 8. Die experimentellen Untersuchungen des Compton-Effekts.**

Im vorhergehenden § 7 haben wir hauptsächlich die theoretischen Arbeiten betrachtet, die die Entdeckung des Compton-Effekts hervorrief; es mußte jedoch auch auf eine Reihe von experimentellen Forschungen hin-

gewiesen werden, die mit den aufgestellten Theorien zusammenhängen. Wir müssen jetzt die weiteren rein experimentellen Arbeiten betrachten, die in der allerletzten Zeit erschienen sind.

Vor allem bemerken wir, daß W. Duane und seine Mitarbeiter den Compton-Effekt lange Zeit nicht finden konnten. Sie erhielten bei der Reflexion der Röntgenstrahlen außer der nicht verschobenen auch eine verschobene Linie, die jedoch der Comptonschen Formel nicht genügte, und die sie Strahlen zumaßen, die von Photoelektronen hervorgerufen waren. Dies gab Anlaß zu einer längeren Diskussion, die jetzt beendet ist, denn schließlich hat sich W. Duane von der Realität des Compton-Effekts überzeugt, siehe die Abhandlung von S. K. Allison und W. Duane in Proc. Nat. Acad. Amer. **11**, 25, 1925.

C. T. R. Wilson hat eine Reihe von bemerkenswerten Untersuchungen nach seiner Methode der Elektronenspuren im künstlichen Wassernebel ausgeführt. Er hat diese Methode zu hoher Vollendung gebracht und eine Reihe von ausgezeichneten stereoskopischen Bildern veröffentlicht. Es zeigt sich, daß seine Methode die Möglichkeit gibt, einzelne Quanten zu vermerken, denn jede Absorption eines Quantum hat die Auslösung eines oder mehrerer Elektronen im Gefolge. Der erste Fall erfolgt bei der Auslösung eines Elektrons aus der äußeren Schale des Atoms. Der zweite findet statt, wenn das Quantum zuerst ein Elektron herausreißt, z. B. aus der *K*-Schale des Argons, und infolgedessen ein Quantum des *K*-Strahles des Argons entsteht, welches darauf in dem gleichen oder in einem anderen Atom absorbiert wird, wobei die Auslösung eines zweiten Elektrons erfolgt. Für Röntgenstrahlen von einer Wellenlänge  $\lambda < 0,5 \text{ \AA}$  erhält man zweierlei Art Elektronen (Wilson spricht von zwei Arten von  $\beta$ -Strahlen). Die der ersten Art verfügen über eine große Flugweite, die dem absorbierten Quantum entspricht. Bei der zweiten Art ist die Flugweite bedeutend geringer, und ihre Richtung unterscheidet sich nur wenig von der Richtung des primären Röntgenstrahles. Diese zweite Art hält Wilson für Elektronen, die durch den Compton-Effekt, bei dem nur ein Teil des Impulses des Quantum auf das Elektron übergeht, hervorgerufen werden.

Einen ziemlich komplizierten Apparat haben F. Dessauer und R. Herz (1924) konstruiert. Er gibt die Möglichkeit, den Compton-Effekt gleichzeitig in vielen Richtungen zu untersuchen, und zwar in Richtungen, die mit der Richtung des primären Strahles Winkel von  $\pm 30^\circ$ ,  $\pm 60^\circ$ ,  $\pm 90^\circ$ ,  $\pm 120^\circ$  und  $\pm 150^\circ$  einschließen. Die Idee, die dem Apparat zugrunde liegt, besteht darin, daß die primären Röntgenstrahlen auf eine Paraffinkugel (von 2,5 cm im Durchmesser) auftreffen und von dieser nach allen Seiten zerstreut werden. In den angegebenen Richtungen fallen sie auf einen Film, dessen photometrische Kalibrierung für verschiedene Wellenlängen gleich hier vorgenommen wird. Die

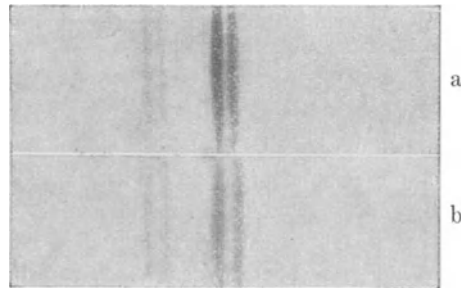
Photometrie erfolgt mit Hilfe des Mikrophotometers von Hartmann. Wie die Autoren berichten, bestätigen die Messungen den Compton-Effekt.

M. de Broglie und A. Dauvillier (1924) haben zusammen die Resultate ihrer Untersuchungen veröffentlicht. Ersterer bestätigte die Existenz des Compton-Effekts in C und Al, indem er sich der  $K$ -Strahlen des Wolframs bediente. Der zweite nahm  $K$ -Strahlen des Silbers und fand gleichfalls eine gute Bestätigung der Comptonschen Formeln für Kohlenstoff; außerdem wies er den Effekt auch in B und Be nach. Ferner zeigten geschmolzenes Si sowie eine Quarzplatte (parallel zur optischen Achse) diesen Effekt, und zwar deutlicher als Al. P. A. Ross untersuchte die Zerstreuung der grünen Quecksilberlinie, indem er die Strahlen auf eine Paraffinoberfläche bei  $\varphi$  fast gleich  $180^\circ$  richtete. Eine Verschiebung fand er nicht, auch nicht bei 16facher Reflexion durch versilberte Glasplatten; das ist auch begreiflich, denn die Theorie läßt sich auf große  $\lambda$  (kleine  $\varepsilon$ ) nicht anwenden. Dafür fand er den Compton-Effekt bei der Zerstreuung von  $K$ -Röntgenstrahlen des Molybdäns durch Paraffin, Al, Cu, Zn, Ag und Pb; außerdem fand er auch stets die nicht verschobene Linie (siehe oben). P. D. Foote und A. E. Ruark (1925) weisen darauf hin, daß P. A. Ross den Compton-Effekt in der grünen Quecksilberlinie nicht finden konnte, da ein  $\lambda = 5461 \text{ \AA}$  für die Ionisation des Quecksilberatoms nicht genügt.

H. Kallmann und H. Mark (1925) haben sehr sorgfältig die Zerstreuung der  $K\alpha$ - und der  $K\beta$ -Linien des Molybdäns durch Graphit untersucht. In Fig. 59 sind die vorzüglichen Photographien abgebildet,

die sie erhielten. Die untere (b) bezieht sich auf  $\varphi = 90^\circ$ , die obere (a) auf  $\varphi = 72^\circ$ . Auf jeder von ihnen befindet sich rechts die  $K\alpha$ -Linie, links die gespaltene  $K\beta$ -Linie, und in jedem Paar ist die linke Linie die nicht verschobene, die rechte die nach der Theorie von Debye und Compton verschobene. Das photometrische Diagramm gab die Möglichkeit, die Verschiebungsgrößen auf beiden Photographien, auf denen die Wellenlängen von links nach rechts anwachsen ( $K\beta < K\alpha$ , siehe Kap. 6, § 2 und 4), sehr genau zu ermitteln. Die Verschiebungsgrößen erwiesen sich als gleich  $0,0170 \text{ \AA}$  bei  $\varphi = 72^\circ$  und  $0,0241 \text{ \AA}$  bei

Fig. 59.



a)  $\varphi = 72^\circ$ , b)  $\varphi = 90^\circ$ .

$\varphi = 90^\circ$  während die Theorie  $0,0168 \text{ \AA}$  und  $0,0243 \text{ \AA}$  liefert; die Übereinstimmung ist ausgezeichnet.

W. Seitz (1924) versuchte experimentell die Asymmetrie in der Emission von Elektronen nachzuweisen, die beim Compton-Effekt auftreten muß (Fig. 57). Zu diesem Zweck richtete er harte Röntgenstrahlen auf ganz dünne Metallschichten, die sich auf einer Celluloidplatte befanden und untersuchte die Emission der Elektronen von beiden Seiten der Schicht. Seine Resultate haben jedoch einen Wert nur für die Lehre von den Photoelektronen; man kann nur sagen, daß diese Resultate nicht gegen die Existenz des Compton-Effekts sprechen.

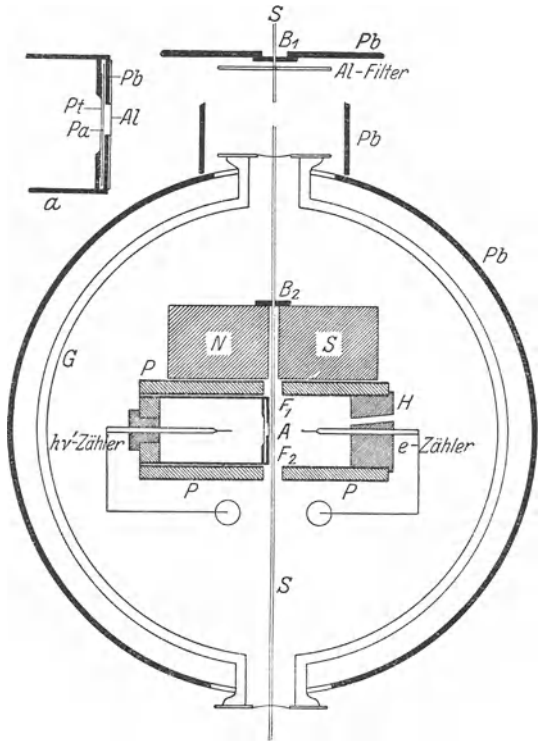
Es verbleibt uns noch die Betrachtung der sehr interessanten Versuche von W. Bothe und H. Geiger (Juni 1925), die bereits am Ende des § 4 erwähnt wurden. Ihr Hauptziel bestand in der Lösung der Frage, ob es möglich sei, die Theorie von Bohr, Slater und Kramers (§ 4; wir werden kurz B. S. K. schreiben) auf den Compton-Effekt anzuwenden. Gemäß den Vorstellungen, die der Theorie dieser Erscheinung zugrunde liegen, müssen wir annehmen, daß die Bewegung des Elektrons  $e$  und des Quantums  $\varepsilon'$  gleichzeitig beginnt, und zwar, wenn das Quantum  $\varepsilon$  des primären Strahles auf das Elektron  $e$  stößt. Nach der B. S. K.-Theorie ist eine solche Gleichzeitigkeit völlig unmöglich, oder sie kann nur zufällig erfolgen, da sich nach dieser Theorie die Prinzipien der Erhaltung der Energie und des Impulses, auf denen die ganze Ableitung in § 6 ruht, auf einzelne Erscheinungen in Atomen nicht anwenden lassen, sondern sich nur im statistischen Mittel für eine ungeheure Zahl von solchen Erscheinungen bewahrheiten. Es mußte somit entschieden werden, ob unter Einwirkung von Strahlen auf die Materie die Quanten  $\varepsilon'$  und die Elektronen gleichzeitig erscheinen oder ordnungslos und voneinander unabhängig. Die Idee des Versuches von Bothe und Geiger bestand in folgendem. Ein kleines Wasserstoffvolumen wird von sehr harten Röntgenstrahlen durchdrungen. Aus diesem Volumen fliegen gemäß der Theorie des A. H. Compton-Effekts Quanten  $\varepsilon'$  und Elektronen  $e$  heraus. Man hat zwei Zähler, von denen der eine (wir wollen ihn als  $e$ -Zähler bezeichnen) das Erscheinen von einzelnen Elektronen  $e$ , der andere ( $\varepsilon'$ -Zähler) das Erscheinen von einzelnen Lichtquanten  $\varepsilon'$  angibt. Beide Zähler müssen mit größter Genauigkeit die Erscheinungszeiten von  $e$  und  $\varepsilon'$  registrieren, damit die fundamentale Frage nach der Gleichzeitigkeit, nach der Übereinstimmung der von den beiden Zählern markierten Zeiten beantwortet werden kann. Die Wirkungsweise des  $\varepsilon'$ -Zählers beruht darauf, daß jedes Quantum  $\varepsilon'$  durch ein dünnes Platinblättchen gehen muß, aus dem es ein Photoelektron befreit, das vom Zähler registriert wird.

Der von Bothe und Geiger konstruierte Apparat ist in Fig. 60 abgebildet. Ein Bündel Röntgenstrahlen geht von der Quelle in der

Richtung  $SS$  (von oben nach unten) durch zwei Diaphragmen  $B_1$  und  $B_2$ , deren Öffnungen  $1 \times 2$  mm groß sind; ihr Abstand voneinander beträgt 20 mm. Die Strahlen dringen durch ein kugelförmiges Glasgefäß  $G$ , das Wasserstoff unter Atmosphärendruck enthält. In diesem Gefäß befindet sich ein dickwandiger hohler Bleizylinder  $PP$ ; sein innerer Durchmesser beträgt 2,8 cm; innen und außen ist er mit einer Messingschicht bedeckt. Zwei viereckige Öffnungen  $F_1$  und  $F_2$  ( $7 \times 10$  mm) gewähren dem Strahl  $SS$  Durchgang.

Im Innern des Zylinders befinden sich die beiden Zähler:  $e$  rechts und  $\epsilon'$  links, die in Fig. 60 mit  $e$ -Zähler und  $h\nu'$ -Zähler bezeichnet sind (es ist äußerst sonderbar, daß viele Forscher, wenn sie es mit Quanten zu tun haben, sich der Sprache der Wellentheorie bedienen, siehe § 1). In jedem Zähler befindet sich eine Spitze (daher auch die Bezeichnung Spitzenzähler). Zwischen dem Zylinder  $PP$  und dem Diaphragma  $B_2$  ist ein konstanter Magnet angebracht, der ein Feld von 1500 Gauß erzeugt; letzteres hindert die Photoelektronen, die an den Rändern des Diaphragmas  $B_2$  entstehen können, am Eindringen

Fig. 60.



in den Bleizylinder  $P$ . Die Magnetpole, sowie die Ränder der Öffnungen  $F_1$  und  $F_2$  sind mit Paraffin bedeckt, um die Photoelektronen auszuschließen, die unter Einwirkung von zerstreutem Licht entstehen könnten. Das Gefäß  $G$  ist von einer Bleihülle umgeben. Als Strahlenquelle diente eine Coolidgegeröhre mit einer Wolframanode und einer konstanten Spannung von 70 Kilovolt. Die Strahlen gingen in einer Entfernung von 1 mm von der rechten Wand des  $\epsilon'$ -Zählers vorbei. Die Zerstreung der Strahlen, die der  $\epsilon'$ -Zähler registrierte, erfolgte im kleinen Wasserstoffvolumen bei  $A$ ; dieses Volumen wurde durch den Querschnitt des



Strahlenbündels  $SS$  und die Größe der Öffnung im  $\epsilon'$ -Zähler bestimmt. Die Einrichtung der linken Seite des Zählers ist in der oberen Zeichnung  $a$  angegeben. Der mit Luft gefüllte Zähler ist mit einer 0,02 mm dicken Platinplatte bedeckt; die übrigen Teile des Zählers sind aus der Zeichnung zu ersehen;  $Pa$  bezeichnet das Paraffin. Die Spitzen der Zähler bestehen aus Pt oder aus Stahl; sie sind mit zwei äußerst empfindlichen Saitenelektrometern verbunden. Der Zylinder  $PP$  ist mit einer Hochspannungsquelle von 1500 bis 2500 Volt verbunden. Die Saiten der Elektrometer wurden auf einen rasch bewegten Film projiziert. Der  $\epsilon'$ -Zähler registrierte etwa einmal in der Minute.

Es wurde Wasserstoff benutzt, denn die Versuche von vielen Forschern haben gezeigt, daß in ihm die Zahl der Photoelektronen, im Vergleich zu der Zahl der beim Compton-Effekt entstehenden Elektronen, verschwindend klein ist. Letztere haben eine Reichweite von einigen Millimetern. Die Wirkungsweise des Zählers beruht darauf, daß jedes von diesen Elektronen eine große Zahl von Ionen hervorruft, die dank dem Felde auf die Spitze übertragen werden und hier durch Stoßionisation (Kap. 9) eine Entladung herbeiführen. Die Zahl der Registrierungen des  $e$ -Zählers betrug 300 bis 500 in der Minute. Etwa ein Sechstel der ihnen entsprechenden Quanten  $\epsilon'$  gelangten durch die Platinplatte in den linken Zähler (Fig. 60), wobei sie in seiner inneren Oberflächenschicht Photoelektronen hervorriefen; diese führten dank der durch sie erzeugten Ionisation eine Entladung an der Spitze herbei. Doch ist die Anzahl der in dieser Schicht absorbierten Quanten  $\epsilon'$  relativ sehr gering; es zeigt sich, daß von den in den Zähler eintretenden Quanten nur 0,001 registriert werden. Damit erklärt sich auch, daß nur etwa eine Registrierung pro Minute erfolgt.

Wir können auf die weiteren Einzelheiten dieser ausgezeichneten Arbeit nicht eingehen; hierher gehören die Zeitmessung und eine ganze Reihe von Vorversuchen, die gezeigt haben, daß mit einer Gleichzeitigkeit in den Registrierungen der beiden Zähler etwa bei jeder zehnten Registrierung des  $\epsilon'$ -Zählers zu rechnen ist, wenn die Theorie von Compton richtig ist; nach der B. S. K.-Theorie ist die Zahl der Übereinstimmungen  $10^{11}$  mal kleiner. Als Übereinstimmung galten solche Registrierungen, die sich zeitlich nicht mehr als um 0,001 sec voneinander unterschieden. Die endgültigen Versuche haben gezeigt, daß eine Gleichzeitigkeit auf 11 Registrierungen des  $\epsilon'$ -Zählers entfiel, was dem erwarteten Resultat sehr nahe kommt. Die Wahrscheinlichkeit, daß alle Übereinstimmungen in den zwei Beobachtungsgruppen (260 Minuten) zufällige waren, beträgt  $2,8 \cdot 10^{-8}$ . Somit sprechen diese Versuche für die Theorie von Debye-Compton, für die Quantentheorie des Lichtes und zweifellos gegen die Theorie von Bohr, Slater und Kramers. Diese Ver-

suche bewogen Bohr, sich von dieser Theorie loszusagen (siehe Ende des § 4).

Um mit dem Compton-Effekt abzuschließen, erinnern wir daran, daß einige Ärzte auf die Rolle hinweisen, die er bei der Einwirkung der Röntgenstrahlen auf den Organismus spielen kann. Diese Einwirkung ist in Anbetracht der geringen Absorption der Strahlen schwer zu verstehen; doch können die beim Compton-Effekt frei werdenden Elektronen bei der biologischen Wirkung der Röntgenstrahlen von großer Bedeutung sein. Hierher gehören die Arbeiten von E. Lorenz und B. Rajewsky sowie die von Holthusen.

Schluß. In diesem Kapitel haben wir die Grundlagen der Quantentheorie der Strahlung betrachtet, doch nur wenige von den Fällen, in denen man sie zur Erklärung von verschiedenen Erscheinungen benutzen kann. Diesen Erklärungen werden wir eine Reihe von weiteren Kapiteln widmen.

#### Literatur.

##### Zu § 1.

- A. Einstein: Ann. d. Phys. (4) **17**, 133, 1905; **20**, 199, 1906; Arch. Sc. phys. **29**, 525, 1910; Phys. Zeitschr. 1909, S. 185, 821; 1917, S. 121.  
H. A. Lorentz: Phys. Zeitschr. 1910, S. 349.

##### Zu § 3.

- E. Schrödinger: Phys. Zeitschr. 1922, S. 301.  
A. Sommerfeld: Atombau und Spektrallinien, S. 52, 4. Aufl., 1924.

##### Zu § 4.

- L. de Broglie: Journ. de phys. (6) **3**, 422, 1922; Nature **112**, 540, 1923; C. R. **177**, 507, 548, 630, 1923; **179**, 39, 676, 1041, 1093, 1924; **180**, 498, 1925; Ann. de phys. (10) **3**, 22—128, 1925; Thèse. Masson & Co., Paris 1924; Phil. Mag. (6) **47**, 446, 1924.  
A. Einstein: Berl. Akad. 1924, S. 22, 261; 1925, S. 1.  
W. Elsässer: Naturwissensch. 1925, S. 711.  
N. Bohr, H. A. Kramers u. I. C. Slater: Phil. Mag. (6) **47**, 785, 1924; Zeitschr. f. Phys. **24**, 69, 1924.  
I. C. Slater: Nature **113**, 307, 1924; Phys. Rev. **25**, 395, 1925.  
H. A. Kramers: Nature **113**, 673, 1924; **114**, 310, 1924.  
E. Schrödinger: Naturwissensch. 1924, S. 720.  
R. Ladenburg und F. Reiche: Naturwissensch. 1923, S. 584.  
R. Becker: Zeitschr. f. Phys. **27**, 173, 1924.  
H. A. Kramers und W. Heisenberg: Zeitschr. f. Phys. **31**, 681, 1925.  
A. Smekal: Ebenda **32**, 241, 1925.  
N. Bohr: Naturwissensch. 1924, S. 1115; Zeitschr. f. Phys. **34**, 142, 1925.

##### Zu § 5.

- L. S. Ornstein und H. C. Burger: Zeitschr. f. Phys. **20**, 345, 351, 1924; **21**, 358, 1924; **30**, 253, 1924; **32**, 678, 1925.  
E. Marx: Zeitschr. f. Phys. **27**, 248, 1924.

- I. Comas Solá: *Scientia* (2) **36**, 375, 1924.  
 M. Planck: *Theorie der Wärmestrahlung*, S. 56—58, 1906 und 1912.  
 H. Busch: *Phys. Zeitschr.* 1914, S. 457.  
 M. Schaposchnikoff: *Zeitschr. f. Phys.* **30**, 228, 1924.  
 V. S. Urkljan: *Zeitschr. f. Phys.* **31**, 713, 1925.  
 J. H. Poynting: *Proc. Roy. Soc.* **82**, 565, 1909.  
 W. Duane: *Proc. Nat. Acad. Amer.* **9**, 158, 1923. Siehe die Abhandlung von  
 P. S. Ehrenfest in der *Zeitschr. d. Russ.-Phys. Ges.* **56**, 449, 1924.  
 A. H. Compton: *Proc. Nat. Acad. Amer.* **9**, 359, 1923.  
 G. Breit: *Proc. Nat. Acad. Amer.* **9**, 238, 1923; *Nature* **114**, 310, 1924.  
 P. S. Epstein und P. Ehrenfest: *Proc. Nat. Acad. Amer.* **10**, 133, 1924; *Phys. Rev.* (2) **23**, 663, 1924.  
 C. G. Darwin: *Nature* **110**, 841, 1922; **111**, 771, 1923; *Proc. Nat. Acad. Amer.* **9**, 25, 1923.  
 A. Smekal: *Wien. Anz.* 1922, S. 79; *Naturwissensch.* 1923, S. 411, 873.  
 G. Wentzel: *Zeitschr. f. Phys.* **22**, 193, 1924.  
 K. F. Herzfeld: *Zeitschr. f. Phys.* **23**, 341, 1924.  
 L. Brillouin: *C. R.* **178**, 1696, 1924.  
 H. Bateman: *Nature* **111**, 567, 1923; **112**, 239, 1923; **113**, 924, 1924; *Phil. Mag.* (6) **46**, 977, 1923.  
 J. K. Syrkin: *Zeitschr. f. Phys.* **31**, 836, 1925.  
 Erna Weber: *Ebenda* **32**, 370, 1925.  
 O. Halpern: *Ebenda* **21**, 151, 1924.  
 P. Jordan: *Ebenda* **30**, 297, 1924.  
 W. Pauli jr.: *Ebenda* **18**, 272, 1923.  
 S. N. Bose: *Ebenda* **26**, 178, 1924; **27**, 384, 1924.  
 F. Weigert: *Zeitschr. f. phys. Chem.* **101**, 414, 1922.  
 G. E. M. Jauncey: *Phys. Rev.* (2) **22**, 233, 1923; **23**, 313, 1924.

## Zu § 6.

- P. Debye: *Phys. Zeitschr.* 1923, S. 161.  
 A. H. Compton: *Phys. Rev.* (2) **21**, 207, 483, 715, 1923; **22**, 409, 1923; **23**, 763, 1924; **24**, 168, 1924; *Phil. Mag.* (6) **41**, 749, 1921; **45**, 1121, 1923; **46**, 897, 1923; *Bull. Nat. Res. Council* Nr. 20, S. 18, 1922; *Nature* **108**, 366, 1921; **112**, 435, 1923; **113**, 160, 1924; *Journ. Franklin Inst.* **198**, 71, 1924.  
 A. H. Compton und Y. W. Simon: *Phys. Rev.* **25**, 107, 306, 1925; **26**, 289, 1925; *Proc. Nat. Acad. Amer.* **11**, 303, 1925.  
 A. H. Compton und Y. H. Woo: *Phys. Rev.* (2) **23**, 763, 1923; **25**, 34, 1925; *Proc. Nat. Acad. Amer.* **10**, 370, 1924.  
 A. S. Eve: *Phil. Mag.* **8**, 669, 1904.  
 C. A. Sadler und P. Mesham: *Phil. Mag.* **24**, 138, 1912.  
 J. A. Gray: *Phil. Mag.* **26**, 611, 1921; *Nature* **108**, 435, 1921.  
 D. C. H. Florance: *Phil. Mag.* **27**, 225, 1914.

## Zu § 7.

- G. Wentzel: *Phys. Zeitschr.* 1925, S. 436—454 (Übersicht).  
 A. H. Compton und J. C. Hubbard: *Phys. Rev.* (2) **23**, 439, 1924.  
 A. H. Compton und A. W. Simon: *Ebenda* (2) **25**, 306, 1925.  
 H. Ikenti: *C. R.* **180**, 27. April 1925.  
 D. W. Skobelzyn: *Zeitschr. f. Phys.* **28**, 278, 1924.  
 Y. M. Woo: *Proc. Nat. Acad. Amer.* **11**, 123, 1925; *Phys. Rev.* **25**, 444, 1925.

- A. Sommerfeld: Atombau und Spektrallinien, S. 286, 758, 4. Aufl., 1924.  
 W. Pauli jr.: Zeitschr. f. Phys. **18**, 272, 1923; **22**, 261, 1924.  
 G. E. M. Jauncey: Phys. Rev. (2) **20**, 405, 421, 1922; **22**, 233, 1923; **23**, 286, 313, 1924; **24**, 204, 1924; **25**, 314, 1925; Phil. Mag. (6) **49**, 427, 1925; Nature **113**, 196, 1924; **115**, 456, 1925; Proc. Nat. Acad. Amer. **10**, 57, 1924.  
 G. E. M. Jauncey und H. L. May: Phys. Rev. (2) **21**, 206, 1923; **23**, 128, 1924.  
 G. E. M. Jauncey und H. E. Stauss: Phys. Rev. (2) **23**, 762, 1924.  
 C. W. Hewlett: Phys. Rev. (2) **17**, 284, 1921.  
 Lise Meitner: Zeitschr. f. Phys. **22**, 334, 1924.  
 E. Bauer, P. Auger und F. Perrin: C. R. **177**, 1211, 1923.  
 G. Mie: Zeitschr. f. Phys. **33**, 33, 1925.  
 S. J. Wawiloff: Phys. Zeitschr. 1925, S. 468.  
 O. Halpern: Zeitschr. f. Phys. **30**, 153, 1924.  
 K. Försterling: Phys. Zeitschr. 1924, S. 313.  
 L. de Broglie: Ann. de phys. **3**, 22, 1925 (siehe S. 101); C. R. **178**, 383, 908, 1924.

Zu § 8.

- W. Duane: Große Zahl von Arbeiten in Proc. Nat. Acad. Amer. **9**, **10** u. **11**, 1923—1925.  
 C. T. R. Wilson: Proc. Roy. Soc. London **104**, 1, 192, 1923; Nature **112**, 435, 1923.  
 F. Dessauer und R. Herz: Zeitschr. f. Phys. **27**, 56, 1924.  
 M. de Broglie und A. Dauvillier: C. R. **179**, 11, 1924.  
 P. A. Ross: Science **57**, 614, 1923; Phys. Rev. **22**, 201, 524, 1923; **23**, 290, 1924; **25**, 235, 1925; Proc. Nat. Acad. Amer. **9**, 246, 1923.  
 P. D. Foote und A. E. Ruark: Science **61**, 263, 1925.  
 H. Fricke und O. Glaser: Zeitschr. f. Phys. **29**, 374, 1924.  
 R. de Laer König: Ebenda **29**, 383, 1924.  
 H. Kallman und H. Mark: Naturwissensch. 1925, S. 297, 1012.  
 W. Seitz: Phys. Zeitschr. 1924, S. 546.  
 W. Bothe und H. Geiger: Zeitschr. f. Phys. **26**, 44, 1924; **32**, 639, 1925; Naturwissensch. 1925, S. 441.  
 E. Lorenz und B. Rajewsky: Zeitschr. f. Phys. **27**, 32, 1924; Strahlentherapie **18**, 473, 1924.  
 Holthusen: Strahlentherapie **17**, 49, 1924.  
 D. L. Webster und P. A. Ross: Proc. Nat. Acad. Amer. **11**, 224, 1925.

## Elftes Kapitel.

### Photoelektrische Erscheinungen.

**§ 1. Einleitung. Die Quantentheorie von Einstein.** Der Bd. IV, 2 (erste Auflage) enthielt ein kurzes (nur 7 Seiten langes) Kapitel 15: „Der photoelektrische Effekt“, verfaßt von Professor, gegenwärtig Akademiker A. F. Joffe. Es enthält alles wesentliche, was bis Anfang 1914 bekannt, d. h. durch experimentelle Untersuchungen der photoelektrischen Erscheinungen nachgewiesen war. Die Theorie dieser Erscheinungen befand sich damals noch im Anfangsstadium; die Formel von A. Einstein (s. unten) ist zwar angeführt, doch nur als ein Versuch, den Zusammenhang zwischen einer der wichtigsten Charakteristiken der Erscheinungen, der Geschwindigkeit der Photoelektronen, und der Art der Strahlen, die auf die Oberfläche des Körpers auftreffen und die betrachtete Erscheinung hervorrufen, zum Ausdruck zu bringen. Die Frage nach der Anwendbarkeit dieser Formel, die heute endgültig gelöst ist, war damals noch offen.

In kurzen Worten sei in Erinnerung gebracht, womit man es im photoelektrischen Effekt zu tun hat. Rein äußerlich betrachtet, besteht er darin, daß, wenn auf die Oberfläche eines, vorerst festen oder flüssigen Körpers ein Strom von Strahlungsenergie auftrifft, aus der Oberflächenschicht dieses Körpers Elektronen herausfliegen, und zwar in allen möglichen Richtungen, die mit der Richtung der Strahlen Winkel von 0 bis 180° bilden. Beleuchtet man eine dünne Platte von einer Seite, so fliegen Elektronen auch aus der entgegengesetzten heraus. Als besonders aktiv erweisen sich allgemein Strahlen von einer geringen Wellenlänge, doch sind Alkalien auch sichtbaren und unter gewissen Bedingungen sogar infraroten Strahlen gegenüber empfindlich. R. Pohl und P. Pringsheim (1910) entdeckten bei den Alkalien den selektiven Effekt, d. h. eine besonders starke Aussonderung von Elektronen unter Einwirkung von Strahlen einer bestimmten Wellenlänge, die für Rb, K, Na, Li in § 3 des erwähnten Kap. 15, Bd. IV, 2 (erste Auflage), angegeben ist. Der selektive Effekt wird hervorgerufen durch die zur Oberfläche des Körpers senkrechte Komponente des elektrischen Vektors im Strahl. Die Anzahl und die Geschwindigkeit der Photoelektronen hängen weder von der Temperatur noch vom Zustand (fest oder flüssig) des Körpers, auf den die Strahlen treffen, ab.

Die drei Grundgesetze der normalen (nicht selektiven) photoelektrischen Erscheinung sind gleichfalls in Bd. IV, 2 (erste Auflage) angeführt. Wir wollen sie jetzt nochmals betrachten, aber diesmal im engen Zusammenhang mit den beiden Theorien der Strahlungsenergie, der Wellen- und der Quantentheorie. Der Charakteristik des Streites zwischen diesen beiden Theorien war der § 2 des vorigen Kapitels gewidmet. Die photoelektrischen Erscheinungen stellen eines der krasssten Beispiele dar, die diese Charakteristik bestätigen: mühelose und einfache Erklärung der Gesetze durch die eine Theorie und völlige Unmöglichkeit irgend einer Erklärung auf Grund der anderen, deren Voraussagen diese Gesetze offensichtlich widersprechen. Wir formulieren die drei Gesetze zuerst in der Sprache der Wellentheorie.

Gesetz I. Die photoelektrische Erscheinung verläuft um so intensiver, je kürzer die Wellenlänge  $\lambda$ , oder je größer die Frequenz  $\nu$  der aktiven Strahlen ist. Rote und gelbe Strahlen rufen keinerlei Wirkung hervor (außer auf Alkalien), sie mögen noch so intensiv sein, d. h. so groß auch ihre Energie pro Volumeneinheit sein möge. Ultraviolette Strahlen wirken stärker als violette, am stärksten jedoch die Röntgenstrahlen. Somit rufen z. B. die schwächsten entfernten ultravioletten Strahlen eine Wirkung hervor, während rote Strahlen von relativ enormer Intensität keinen Einfluß ausüben.

Gesetz II. Mit der Zunahme der Energie von Strahlen einer gegebenen Wellenlänge  $\lambda$  vergrößert sich die Zahl der Elektronen, die in der Zeiteinheit von der Flächeneinheit des beleuchteten Körpers herausfliegen, doch ändert sich ihre Geschwindigkeit  $v$  nicht. Die Energie hängt von der Schwingungsamplitude  $A$  ab (sie ist proportional  $A^2$ ). Somit nimmt mit dem Anwachsen der Amplitude die Zahl der Photoelektronen zu, doch ihre Geschwindigkeit ändert sich nicht.

Gesetz III. Die Geschwindigkeit  $v$  der Photoelektronen ist um so größer, je kleiner die Wellenlänge  $\lambda$ , oder je größer die Frequenz  $\nu$  der aktiven Strahlen ist. Somit rufen ultraviolette Strahlen schnellere Elektronen hervor, als violette Strahlen; die schnellsten Elektronen erhält man unter Einwirkung von harten Röntgenstrahlen, besonders von  $\gamma$ -Strahlen.

Es ist ein hoffnungsloses Unternehmen, eine Erklärung dieser drei Gesetze aus den Vorstellungen der Wellentheorie abzuleiten. Wie wir uns auch den Mechanismus des Herausreißen von Elektronen aus den Atomen eines gegebenen Stoffes vorstellen mögen, jedenfalls müssen wir annehmen, daß die Arbeit dieses Entreißen auf Kosten der Strahlungsenergie geschieht, die in kontinuierlicher Front zufließt und die wohl von der Amplitude, doch nur in ganz neben-sächlicher Weise von der Schwingungsfrequenz abhängt. Offenbar müssen

wir erwarten, daß der Effekt um so größer ausfällt, je mehr Energie auf die Flächeneinheit in der Zeiteinheit kommt. Da die Energie in kontinuierlicher Front zufließt, so müßte eigentlich die Zahl der Elektronen von der Intensität des Stromes, d. h. von der Amplitude, unabhängig sein. Es ist nicht zu begreifen, woher die Zahl der Atome, aus denen die Elektronen herausgerissen werden, mit Zunahme der Schwingungsenergie größer werden könnte. Dagegen muß erwartet werden, daß die kinetische Bewegungsenergie und folglich die Geschwindigkeit der herausgerissenen Elektronen mit der Intensität der zufließenden Strahlungsenergie wachsen muß. Andererseits darf der Effekt nur sehr wenig oder gar nicht von der Schwingungsfrequenz, d. h. von der Wellenlänge  $\lambda$ , abhängen. Kurz, die Wellentheorie führt uns unweigerlich zum Schluß, daß die Rolle des Hauptfaktors beim Entstehen der lichtelektrischen Erscheinungen der Energie der Strahlung zufallen muß, d. h. der Schwingungsamplitude; die Schwingungsfrequenz dagegen oder die Wellenlänge kann nur eine ganz geringe, nebensächliche Rolle spielen. Wir sehen jedoch gerade das Gegenteil! Die Hauptrolle spielt die Frequenz  $\nu$  oder  $\lambda$ ; von ihr hängen die Existenz der Erscheinung und die Geschwindigkeit  $v$  der Elektronen ab; die Energie (Amplitude) dagegen beeinflusst nur die Zahl der Elektronen, die Dichte ihres Stromes. Das alles ist völlig unverständlich und widerspricht, wenn man so sagen darf, dem gesunden Menschenverstand.

Gehen wir jetzt zur Quantentheorie über. Es fliegen Quanten  $\varepsilon$ , die verschiedene „Größe“ besitzen, d. h. verschiedene Energievorräte  $\varepsilon$  enthalten; letztere sind dem, was die Wellentheorie mit der Schwingungsfrequenz  $\nu$  bezeichnet, proportional. Erinnern wir uns an das in § 2 des Kap. 10 über den Strom von feinem Schrot (rote Strahlen), grobem Schrot (violette Strahlen), Flintenkugeln, Kanonenkugeln und Geschossen ( $\gamma$ -Strahlen) Gesagte. Die Stromenergie der gegebenen Quanten  $\varepsilon$  hängt von der Dichte des Stromes, von der Anzahl der Quanten pro Volumeneinheit ab. Das Wesen der lichtelektrischen Erscheinung besteht nach der Quantentheorie in folgendem. Wenn das fliegende Quantum auf das Atom in günstiger Weise auftrifft und sein Energievorrat  $\varepsilon$  genügend groß ist, so wird es vor allem auf die zum Herausreißen des Elektrons aus dem Atom erforderliche Arbeit  $P_1$  und auf die Arbeit  $P_2$ , die zum Herausreißen des Elektrons aus der Oberflächenschicht des Stoffes nötig ist, verausgabt; der übrigbleibende Teil der Energie  $\varepsilon$  geht in kinetische Bewegungsenergie des Elektrons (Masse  $m$ , Geschwindigkeit  $v$ ) über. Somit erhält man die Formel von A. Einstein:

$$\varepsilon = \frac{1}{2} m v^2 + P_1 + P_2 \dots \dots \dots (1)$$

Sie wurde im vorhergehenden Kapitel, siehe § 6, Formel (23), sowie in Bd. IV, 2 (erste Auflage), Kap. 15 erwähnt. Die Größen  $P_1$  und  $P_2$

sind allgemein nicht groß, von der Ordnung 1 bis 2 Volt (die Arbeit bei der Bewegung eines Elektrons durch eine solche Potentialdifferenz); bei Röntgenstrahlen kann man sie zuweilen (nicht immer, siehe § 2) vernachlässigen und hat dann

$$\epsilon = \frac{1}{2} m v^2 \dots \dots \dots (2)$$

Wir übersetzen jetzt die drei Gesetze der photoelektrischen Erscheinungen in die Sprache der Quantentheorie.

Gesetz I. Die lichtelektrische Erscheinung vollzieht sich um so intensiver, je größer die Quanten  $\epsilon$  sind. Das Nähere findet man oben, nach der Formulierung dieses Gesetzes in der Sprache der Wellentheorie.

Gesetz II. Mit Zunahme der Energie der Strahlen, d. h. der Dichte des Quantenstromes, wächst die Zahl der Elektronen, die in der Zeiteinheit von der Flächeneinheit des beleuchteten Körpers herausfliegen, doch ihre Geschwindigkeit  $v$  ändert sich nicht.

Gesetz III. Die Geschwindigkeit  $v$  der Elektronen ist um so größer, je größer die Quanten  $\epsilon$  sind.

Hier gibt es nichts zu erklären, so verständlich ist alles, denn alle drei Gesetze resultieren unmittelbar aus der Formel (1). Wenden wir uns zu dem Gesetz I. Um ein Elektron herauszureißen und ihm wenn auch eine ganz geringe Geschwindigkeit zu verleihen, muß das Quantum  $\epsilon$  der Bedingung

$$\epsilon > P_1 + P_2 \dots \dots \dots (2a)$$

genügen.

Jedes einzelne Quantum wirkt selbständig, von allen anderen unabhängig, außer in den wahrscheinlich sehr seltenen Fällen, wo zwei Quanten gleichzeitig und gleich günstig auf ein und dasselbe Elektron stoßen. Ist  $\epsilon < P_1 + P_2$ , so kann das Quantum das Elektron nicht frei machen. Je größer  $\epsilon$ , um so energischer ist die photoelektrische Wirkung — das ist alles, was das Gesetz I besagt. Die Intensität des Stromes spielt hier keine Rolle. Es mögen noch so viel Quanten auf die Oberfläche des Körpers treffen, die Wirkung bleibt gleich Null. Wenn ein einziges Schrotkörnchen von einem Panzer abprallt, ohne irgendwelche Wirkung ausgeübt zu haben (was in Wirklichkeit nicht sein kann), so wird auch eine Wolke von Schrot wirkungslos bleiben. Genügt dagegen  $\epsilon$  der Bedingung (2 a), so daß jedes günstig auftreffende Quantum ein Elektron frei macht, so muß die Zahl der letzteren der Stromdichte der Quanten, d. h. der Energie der einfallenden Strahlen proportional sein. Doch kann die Geschwindigkeit  $v$  der Elektronen von der Dichte (Energie) des Stromes nicht abhängen und das ist eben das Gesetz II. Endlich zeigen (1) und (2), daß  $v$  mit dem Quantum  $\epsilon$  wächst,



was vom Gesetz III zum Ausdruck gebracht wird. Es ist klar, daß die intensivsten roten Strahlen (dichter Strom von feinem Schrot) keine Wirkung ausüben können, während die schwächsten Röntgenstrahlen (einzelne Kanonengeschosse) Photoelektronen hervorrufen, die zwar nicht zahlreich sind, doch über eine sehr große Geschwindigkeit verfügen.

Wir sehen also, wie einfach und elegant die Quantentheorie alle Grundgesetze der lichtelektrischen Erscheinungen erklärt, denen die Wellentheorie hilflos und gewissermaßen in völliger Ratlosigkeit gegenübersteht. Das ist eine der besten Illustrationen für das in § 2 des letzten Kapitels Gesagte.

Der Entstehungsmechanismus der photoelektrischen Erscheinungen, der von der Quantentheorie beschrieben wird, erinnert ungemein an den Ionisationsmechanismus der Gase durch Elektronenstöße (Kap. 9) und an das damit verbundene Leuchten der Gase. Wir konnten bereits erwähnen, daß die Ionisation und das Leuchten der Gase auch durch einen Strom von Lichtenergie hervorgerufen werden können (Photolumineszenz, Kap. 12). Die Ionisation stellt hier nur einen Spezialfall der photoelektrischen Wirkung dar. Jedoch stellen wir die Betrachtung der diesbezüglichen Erscheinungen bis zum nächsten Kapitel zurück, und begnügen uns in diesem mit einer Darlegung der neuen Arbeiten auf dem Gebiet der lichtelektrischen Erscheinungen an festen und flüssigen Körpern.

In letzter Zeit beginnt man einen Unterschied zu machen zwischen äußeren und inneren photoelektrischen Erscheinungen, wobei man unter der ersten Bezeichnung den in diesem Paragraphen besprochenen Effekt versteht. Mit dem Namen innere photoelektrische Erscheinung bezeichnet man die Erregung der elektrischen Leitfähigkeit in schlechten Leitern (Salzen) durch Bestrahlung. Auch diese Erscheinung werden wir später betrachten (§ 7).

Es sei bemerkt, daß den photoelektrischen Erscheinungen eine bedeutende Zahl von Monographien und Übersichten gewidmet ist, in denen auch die Literatur zu dieser Frage angegeben ist. Sie sind am Ende dieses Kapitels angeführt.

## § 2. Die experimentelle Bestätigung der Einsteinschen Formel.

In Anbetracht der Kürze des der Photoelektrizität gewidmeten Kap. 15 (Bd. IV, 2, erste Auflage) werden wir, außer der Darlegung des auf diesem Gebiet nach 1914 Erreichten, einige Einzelheiten hinzufügen, die, wenn sie auch 1914 bekannt waren, doch nicht von großer Bedeutung zu sein schienen. Wir hatten die Formel (1) von A. Einstein

$$\varepsilon = h\nu = \frac{1}{2}mv^2 + P_1 + P_2 \dots \dots \dots (3)$$

Hier ist  $P_1$  die Arbeit der Loslösung des Elektrons vom Atom und  $P_2$  die Arbeit des Herausreißens desselben aus der Oberflächenschicht des

Stoffes. Angenommen,  $\epsilon_0 = h\nu_0$  sei ein Quantum, bei dessen Verausgabung nur die Arbeit  $P_1 + P_2$  ausgeführt werden kann, so daß man  $v = 0$  erhält; dann ist

$$\epsilon_0 = h\nu_0 = P_1 + P_2 \dots \dots \dots (3a)$$

Statt (3) kann man

$$\epsilon = h\nu = \frac{1}{2}mv^2 + h\nu_0 \dots \dots \dots (3b)$$

schreiben, oder auch

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - h\nu_0 \dots \dots \dots (3c)$$

Die Frequenz  $\nu_0$  oder die ihr entsprechende Wellenlänge  $\lambda_0 = c:\nu_0$  bestimmen die sogenannte „rote Grenze“ der Strahlen, die eine photoelektrische Erscheinung hervorzurufen vermögen; Strahlen, für die  $\lambda > \lambda_0$  ( $\nu < \nu_0$ ) ist, üben keine Wirkung aus. Die Größe  $P_1$  in (3a) hängt von der Kraft ab, die das Elektron mit den übrigen Teilen des Atoms zusammenhält. Es ist zu verstehen, daß die Elemente um so empfindlicher erscheinen, d. h. daß das Losreißen des Elektrons in ihnen um so leichter erfolgt, je elektropositiver sie sind, d. h. je weiter nach links sie in der Mendelejeffschen Tabelle (Kap. 3) stehen, oder je kleiner nach der Bohrschen Theorie die Zahl der Elektronen in der äußeren Schale ist. Die größte Empfindlichkeit besitzen daher die Alkalien, in deren äußerer Elektronenschale sich nur ein Elektron befindet. Sind im Versuchsstoff freie Elektronen vorhanden, so fällt die Arbeit  $P_1$  fort. Die Größe  $P_2$  ist relativ nicht groß. Sie ist von der Ordnung 1 bis 2 Volt, d. h. von der Ordnung des Kontaktpotentials (Voltaeffekt); auf diese Frage werden wir später zurückkommen. Wir erinnern daran, daß die Worte „ $P_2$  ist von der Ordnung 1 bis 2 Volt“ besagen wollen, daß  $P_2$  einer Arbeit gleich ist, die von den elektrischen Kräften ausgeführt wird, wenn ein Elektron die Potentialdifferenz 1 bis 2 Volt durchläuft.

Wir wenden uns zu den Röntgenstrahlen, für die  $\epsilon$  relativ sehr groß ist und durch Kilovolt gemessen wird, siehe Kap. 6, § 6, Formel (24a). Wendet man auf sie die Formeln (3) und (3a) an, so kann man jedenfalls die Größe  $P_2$  vernachlässigen. Was nun die Größe  $P_1$  anbelangt, so kann man sie auch vernachlässigen, wenn das Quantum des Röntgenstrahls ein Elektron aus der äußeren Schale des Atoms herausreißt. Dies darf nicht geschehen, wenn das Elektron aus einer der inneren Schalen  $K, L, M$  usw. des Atoms herausgerissen wird. Die Formeln (3b) und (3c) bleiben unverändert, doch (3) und (3a) nehmen die Gestalt

$$\epsilon = h\nu = \frac{1}{2}mv^2 + P_1 \dots \dots \dots (3d)$$

$$\epsilon_0 = h\nu_0 = P_1 \dots \dots \dots (3e)$$

an.

Die Arbeit  $P_1$  hängt davon ab, aus welcher der Schalen  $K, L, M \dots$  das Elektron herausgerissen wird; die entsprechenden Werte von  $\nu_0$  be-

zeichnen wir jetzt mit  $v_K, v_L, v_M$  usw. Statt (3 c) können wir jetzt schreiben

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{2} m v_K^2 &= h\nu - h\nu_K \\ \frac{1}{2} m v_L^2 &= h\nu - h\nu_L \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (4)$$

usw., wo  $v_K, v_L \dots$  die verschiedenen Geschwindigkeiten der Photoelektronen bezeichnen, die von den gegebenen Strahlen  $h\nu$  aus ein und demselben Stoff herausgerissen werden. M. de Broglie und R. Whiddington haben gleichzeitig (1922) sehr interessante Untersuchungen ausgeführt, die zeigten, daß die unter Einwirkung von harten Röntgenstrahlen entstehenden Photoelektronen in der Tat verschiedene, den Gleichungen (4) genügende Geschwindigkeiten besitzen. Es sind nämlich die Größen  $h\nu_K, h\nu_L$  usw. der Arbeit gleich, die zur Übertragung des Elektrons aus den Schalen  $K, L \dots$  bis zur Peripherie des Atoms erforderlich ist; die Differenzen zwischen diesen Größen müssen den uns gut bekannten Differenzen zwischen den Energien der verschiedenen Niveaus  $K, L$  usw. gleich sein. Wir bringen in Erinnerung (Kap. 6, § 6, III), daß die Frequenzen  $\nu_K, \nu_L \dots$  den scharfen Rändern des Absorptionsspektrums der Röntgenstrahlen im gegebenen Stoff entsprechen. M. de Broglie hat seine Versuche folgendermaßen ausgeführt. Der Körper, auf den die Röntgenstrahlen fielen, befand sich in einem luftleeren Metallgefäß, das zwischen den Polen eines Elektromagnets stand. Die Photoelektronen bewegen sich in allen möglichen Richtungen; ein Spalt sondert von ihnen ein schmales Bündel aus, das unter Einwirkung des Magnetfeldes die Form einer zylindrischen Schicht annimmt. Diese Schicht fällt auf eine photographische Platte und hinterläßt auf ihr einen Abdruck. Nach der Lage des Abdruckes kann der Radius  $R$  des Zylinders berechnet werden; ist ferner die Spannung  $H$  des Magnetfeldes bekannt, so läßt sich die Geschwindigkeit  $v$  der Elektronen nach der Formel

$$v^2 = \left(\frac{R H e}{m}\right)^2 \frac{1}{1 + \frac{1}{c^2} \left(\frac{R H e}{m}\right)^2} \dots \dots \dots (5)$$

ermitteln, wo  $e$  die Ladung,  $m$  die Masse des Elektrons und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit bedeuten;  $H$  und  $e$  sind in elektromagnetischen Einheiten ausgedrückt. Für die Energie  $\eta$  der Elektronen benutzt M. de Broglie den Ausdruck, den das Relativitätsprinzip ergibt:

$$\eta = m c^2 \left\{ \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} - 1 \right\} = \frac{1}{2} m v^2 \left( 1 + \frac{3}{4} \beta^2 + \frac{5}{8} \beta^4 + \dots \right) \quad (5 a)$$

wo  $\beta = v/c$  ist. An Stelle von (4) haben wir jetzt

$$\left. \begin{aligned} \eta_K &= h\nu - h\nu_K \\ \eta_L &= h\nu - h\nu_L \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (5 b)$$

usw.

Somit liefert der Versuch die Größen  $\eta_K, \eta_L \dots$ , wenn auf der photographischen Platte eine Reihe von Banden erscheint, denen die verschiedenen  $R$  und folglich auch die verschiedenen Geschwindigkeiten  $v$  und Energien  $\eta$  der Photoelektronen entsprechen. Da die Frequenz  $\nu$  der erregenden Strahlen bekannt ist, so ergibt (5b) die Größen  $\nu_K, \nu_L \dots$ , die für die inneren Elektronenschalen der Atome der Versuchselemente charakteristisch sind. Da es in den Schalen  $L, M \dots$  eine Reihe von Niveauperflächen der Energie gibt, so kann man das Auftreten von Banden erwarten, die diesen Niveaus entsprechen. Die Versuche haben diese Erwartungen vollkommen bestätigt. Man erhielt eine Reihe von Banden, die zwar nicht schmal waren, doch von der Seite, die den größeren Geschwindigkeiten der Elektronen entspricht, einen ziemlich scharfen Rand besaßen. Aus der Lage dieser Bande errechnet man die Größen  $\nu_K, \nu_L \dots$ ; diese erwiesen sich in der Tat als den Frequenzen nahestehend, die die scharfen Ränder der Absorptionsbande der Röntgenstrahlen im Versuchselement bestimmen. Es ist interessant, daß die dargelegte Methode im Prinzip die Möglichkeit gibt, die Lage der Absorptionsbande und folglich auch der Energieniveaus mit Hilfe von monochromatischen Röntgenstrahlen zu bestimmen. Bedeckt man einen gegebenen Stoff mit einer sehr dünnen Schicht eines anderen, so erhält man die den beiden Stoffen entsprechenden Geschwindigkeitsspektren. Letzteres wurde auch von Kang Fu Hu auf Ag-Platten, die mit einer dünnen Sn-Schicht bedeckt waren, beobachtet. M. de Broglie hat seine Untersuchungen an Cu, Sr, Mo, Rh, Ag, Sb, Sn, J, Ba und Yb ausgeführt. Als aktive Strahlen nahm er die  $K\alpha$ - und  $K\beta$ -Strahlen des Radiums. Indem er seine Methode vervollständigte, erhielt er dünne Linien auf der photographischen Platte. So wurden z. B. für Wo vier Linien —  $\alpha_1, \alpha_2, \beta_1$  und  $\beta_2$  — der  $K$ -Gruppe erhalten, wobei der Abstand zwischen den Linien  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  mehr als 1 mm betrug. Daraus folgt, daß diese Methode nicht schlechter, vielleicht sogar besser ist, als die übliche Methode der Messung von Wellenlängen durch die Reflexion an Kristallen. M. de Broglie zeigt, daß bei aufeinanderfolgenden Umwandlungen der Energie der Elektronen in Strahlungsenergie, dann zurück in Elektronenenergie, wieder in Strahlungsenergie usw. eine Degradierung der Quanten erfolgt, d. h. eine allmähliche Verkleinerung derselben; er erblickt darin eine Analogie zu dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik. Dieser Gedanke ist später von L. de Broglie ausführlich entwickelt worden. Später hat M. de Broglie einen Apparat konstruiert, mit dem er die Photoelektronen des Ag, Sn, Au und U untersuchte. Bei einer Geschwindigkeit der Elektronen von 15 000 Volt konnte er eine Differenz von 130 Volt, bei einer Geschwindigkeit von 45 000 Volt eine solche von 600 Volt bemerken. Nach einer ähnlichen Methode untersuchte R. Whiddington die Geschwindigkeiten der Photoelektronen von Cu,

Zn, Al, As, Sr, Mo, Wo und Bi, indem er entweder reine Metalle oder ihre Oxyde benutzte. Die Resultate kommen den von M. de Broglie gefundenen sehr nahe. Die beschriebenen Versuche haben festgestellt, daß harte Röntgenstrahlen Elektronen nicht nur aus der äußeren Schale herausreißen, sondern auch aus den inneren Schalen *K*, *L*, *M*... des Atoms. Die von uns angeführten Formeln ergeben eine erschöpfende, wenn auch rein formelle Beschreibung des Mechanismus der photoelektrischen Erscheinungen.

Wir wenden uns jetzt zur näheren Betrachtung dieser Erscheinungen. Eine ganze Reihe von Forschern haben gezeigt, daß die Temperatur des Körpers keinen unmittelbaren Einfluß auf die Zahl und die Geschwindigkeit der Photoelektronen ausübt. Hierher gehören die Versuche von A. G. Stoljetoff (1889), Hallwachs (1896) u. a.; letzterer konnte keine wesentliche Veränderung am Pt bei Erwärmung von 20° auf 600° finden. Spätere Versuche lieferten Resultate, die sich widersprachen, bis es endlich festgestellt wurde, daß im Vakuum die Temperatur auf die photoelektrischen Erscheinungen tatsächlich nicht einwirkt. Der beobachtete Einfluß der Temperatur erklärt sich durch sekundäre Wirkungen auf äußere Faktoren, die, wie wir später sehen werden, bei der Entstehung der photoelektrischen Erscheinungen eine wichtige Rolle spielen.

Die Strahlungsenergie wirkt auf verschiedene Stoffe sehr ungleich ein. Als die empfindlichsten erscheinen in absteigender Reihenfolge Al, Zn, Mg, Sn, Bi usw.; dabei hängt die Reihenfolge von der Art der einfallenden Strahlen ab. Als notwendige, doch nicht genügende Bedingung erscheint die Absorption der Strahlen durch die Stoffe, in denen die Photoelektronen entstehen. Beobachtet wird diese Erscheinung nicht nur bei Metallen, sondern auch bei ihren Verbindungen, besonders mit Schwefel und mit den Haloiden. Solche Verbindungen hat insbesondere Dima (1913) untersucht. R. Reiger (1905) untersuchte elektrische Nichtleiter, indem er äußerste ultraviolette Strahlen benutzte. Als sehr empfindlich erwies sich Glas, wenn auch weniger als Kohle, Ruß und Al; darauf folgen Ebonit, Siegellack, Glimmer, Kolophonium und Wachs. P. Lenard und S. Saeland (1909) fanden, daß phosphoreszierende Stoffe gleichfalls die lichtelektrische Erscheinung zeigen. Es scheint, daß auch einige Flüssigkeiten empfindlich sind. A. G. Stoljetoff (1888) fand, daß eine negativ geladene Oberfläche einer Fuxinlösung durch ultraviolette Strahlen entladen wird; reines Wasser ist unempfindlich. G. C. Schmidt (1898) u. a. haben die Beobachtungen von Stoljetoff an verschiedenen Lösungen (Fuxin, Eosin usw.) bestätigt.

Wir kehren nochmals zu unserer Grundformel (1) zurück. Wie wir sahen, kann man bei der Einwirkung der Röntgenstrahlen die Größe  $P_2$ , d. h. die Arbeit, die zum Herausreißen des Elektrons aus der Oberflächenschicht des Versuchskörpers erforderlich ist, vernachlässigen. Bei sicht-

baren und ultravioletten Strahlen darf eine solche Vernachlässigung nicht stattfinden; die Arbeit  $P_2$  wird stets geleistet, während wir  $P_1 = 0$  haben, wenn die Strahlen auf freie Elektronen einwirken. A. Einstein (1906) hat auf den Zusammenhang zwischen der Größe  $P_2$  und dem Kontaktpotential (Voltaeffekt) hingewiesen. Er meint, daß es auf der Oberfläche der Körper einen Potentialsprung (elektrische Doppelschicht, Bd. IV, 1, beide Auflagen) gibt, der vom Elektron überwunden werden muß. Indem Einstein die Größe des Sprunges für irgend einen Stoff mit  $V$  bezeichnet, so daß die Arbeit beim Durchgang des Elektrons durch die Oberfläche  $eV$  beträgt, setzt er

$$eV = P_2 = h\nu_0 \dots \dots \dots (6)$$

wo  $\nu_0$  gleich dem  $\nu_0$  in (3a, b, c) ist, wenn  $P_1 = 0$  wird, d. h. die Quanten  $h\nu$  auf freie Elektronen einwirken. Für einen anderen Stoff haben wir analog

$$eV' = P_2' = h\nu_0' \dots \dots \dots (6a)$$

(6) und (6a) ergeben:

$$e(V' - V) = P_2' - P_2 = h(\nu_0' - \nu_0) \dots \dots \dots (6b)$$

Daraus erhält man für die Kontaktpotentialdifferenz

$$V' - V = \frac{1}{e}(P_2' - P_2) = \frac{h}{e}(\nu_0' - \nu_0) \dots \dots \dots (7)$$

Dies ist die berühmte Gleichung von Einstein, zu deren Nachprüfung eine große Zahl von experimentellen Untersuchungen durchgeführt wurden. Sie verbindet das Kontaktpotential mit der Größe  $P_2$  und mit der Frequenz  $\nu_0$ , die der roten Grenze der aktiven Strahlen entspricht. Von den vielen Arbeiten greifen wir einige heraus. F. Krüger bewies, daß tatsächlich eine Parallele zwischen der photoelektrischen Empfindlichkeit eines Metalls und seiner Stellung in der Voltareihe besteht, wobei der Zustand der Oberfläche in beiden Erscheinungen annähernd die gleiche Rolle spielt. Weitere Versuche wurden ausgeführt von P. Pringsheim (1919) und besonders von R. A. Millikan (1921). Letzterer fand zuerst, daß die Formel (7) sich auf Alkalien nicht anwenden läßt, doch überzeugte er sich später von der Unrichtigkeit dieses Resultats, so daß seine Arbeit als vollkommene Bestätigung für die Richtigkeit der Einsteinschen Formel anzusehen ist. A. E. Hennings und W. H. Kadesch bewiesen die Gültigkeit der Formel (7) für die Metalle Mg, Al, Sn, Cu, Fe und Zn. R. A. Millikan weist auf die Notwendigkeit der Annahme, daß die Photoelektronen in Metallen völlig frei sind, oder nur sehr schwach mit den Atomen zusammenhängen, oder endlich, daß die Arbeit  $P_1$  für alle Metalle gleich ist, was er für wenig wahrscheinlich hält.

Wir wenden uns zu der Frage nach der roten Grenze, d. h. nach der größten Wellenlänge  $\lambda_0$  oder der kleinsten Frequenz  $\nu_0$  der Strahlen, die in einem gegebenen Stoffe die photoelektrische Erscheinung hervorrufen. Sie hängt aufs engste zusammen mit der Frage nach der Rolle der Gase, die im gegebenen Stoffe oder an seiner Oberfläche enthalten sind; wir werden sie später betrachten. Hier begnügen wir uns mit einigen Resultaten der experimentellen Forschungen. Für viele Metalle liegt die Grenze im ultravioletten Teile des Spektrums. Wir führen einige Zahlen an:

	Pt	W	CuO
Grenze $\lambda_0 =$	2800	2300	2500 Å

R. Pohl und P. Pringsheim fanden, daß für ein Metall, welches durch Destillation im Vakuum frisch vorbereitet ist, die Grenze sich innerhalb einiger Stunden bedeutend verschiebt. So verschiebt sich für Calciumamalgam die Grenze von 3500 bis 6000 Å, für Magnium von 3500 bis 5500 Å. S. Taubes (1925) bestimmte die rote Grenze für Quecksilber, indem sie die Tröpfchen in einem Kondensator von Millikan (Kap. 1) beobachtete. Bei der Bestrahlung der Tröpfchen mit ultravioletten Strahlen von bestimmter Wellenlänge erreichte ihre Elektrisierung einen gewissen Maximalwert, bei dem ein weiteres Herausfliegen von Photoelektronen unmöglich wurde. Dies gab die Möglichkeit, die Geschwindigkeit der Elektronen und darauf nach der Einsteinschen Formel auch die rote Grenze zu berechnen. Für Quecksilber erwies sich diese als gleich  $\lambda_0 = 3043 \pm 20$  Å. Für Alkalien reicht die Grenze, wie gesagt, bis zum roten und sogar bis zum infraroten Teile des Spektrums.

Wir gehen jetzt zu einer ausführlicheren Betrachtung der vorzüglichen Arbeit von R. A. Millikan (1916) über; sie ist bereits im Zusammenhang mit der Nachprüfung der Formel (7) erwähnt worden. Als besonders wichtig erscheint der Umstand, daß es Millikan gelungen ist, den Zahlenwert der Planckschen Konstante  $h$  auf Grund der photoelektrischen Messungen sehr genau zu bestimmen. Seine Arbeit beruht auf folgenden Überlegungen. In der Formel (3)

$$\frac{1}{2} m v^2 = h \nu - P_1 - P_2 \dots \dots \dots (8)$$

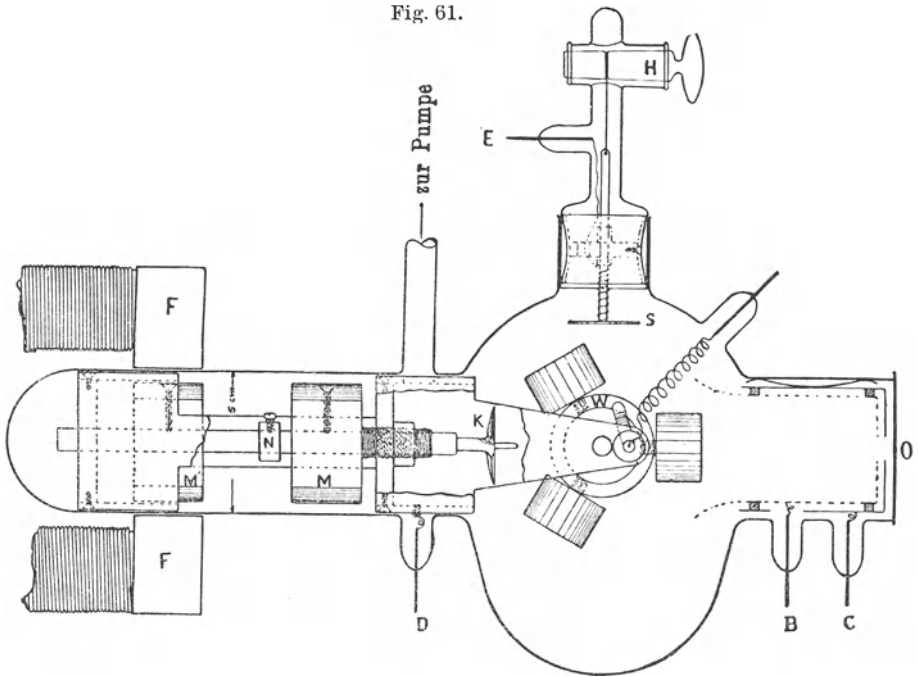
ist  $v$  die höchste Geschwindigkeit der Elektronen bei Beleuchtung mit Strahlen von der Frequenz  $\nu$ . Bei weitem nicht alle Elektronen besitzen diese theoretische Geschwindigkeit, denn verschiedene Ursachen können sie verringern, besonders wenn die Elektronen aus Atomen herausgerissen werden, die in einer gewissen Tiefe unter der Oberfläche des Körpers sitzen. C. Ramsauer stellte die Existenz der Höchstgeschwindigkeit unter Berufung auf seine Versuche in Abrede, doch wurde diese Meinung

eben durch die Versuche von R. A. Millikan widerlegt. Wir wollen mit  $V$  das der Geschwindigkeit  $v$  entsprechende Potential bezeichnen, so daß wir schreiben können

$$\frac{1}{2} m v^2 = Ve = h\nu - P_1 - P_2 \dots \dots \dots (8a)$$

Der Apparat, dessen sich Millikan bediente, und den er als ein Magazin (shop) von Apparaten im Vakuum bezeichnet, ist in Fig. 61 abgebildet. Er besteht aus Glas und ist evakuiert. Millikan untersuchte

Fig. 61.



das Lithium, Natrium und Kalium. Aus diesen Metallen waren Zylinder hergestellt, die auf eine rotierende runde Platte  $W$  aufgesetzt waren; die Achse der Platte ist senkrecht zur Figurebene. Die Platte  $W$  wurde mit Hilfe von äußeren Magneten in Rotation versetzt; dadurch war es möglich, jeden der drei Zylinder in eine solche Lage zu bringen, daß seine Grundfläche der Öffnung  $O$  oder von der entgegengesetzten Seite dem Messer  $K$  gegenüberstand; das Messer diente zum Abschaben der Oberflächenschicht des Zylinders, d. h. zur Bildung einer frischen Oberfläche. Indem man den äußeren Elektromagneten  $F$  erregte und ihn nach rechts bewegte, konnte man in derselben Richtung den Eisenteil  $M$  verschieben, mit ihm das Messer  $K$ , soweit es die Arretierung  $N$  erlaubt,



wobei ein vorstehender Teil des Messers  $K$  in eine Vertiefung des Zylinders gerät. Darauf verschiebt man den nichterregten Elektromagneten  $F$  bis zum Eisenteil  $M$ , erregt ihn von neuem und dreht ihn um die Achse des linken Teiles der Apparatur. Dabei gerät auch das Messer, das die Oberfläche des Zylinders berührt, in Rotation. Dank einem Gewinde, das in der Zeichnung nicht klar hervortritt (offenbar befindet es sich zwischen den beiden schwarzen Teilen), erhält das Messer bei seiner Rotation auch eine gewisse translatorische Bewegung nach rechts, was ihm eben die Möglichkeit gibt, von der Grundfläche des Zylinders eine gewisse Schicht abzutragen. Die Metallspäne fallen in eine Vertiefung, die sich unter dem mittleren Teile des Apparates befindet; sie absorbieren die Spuren von Sauerstoff, die nach dem Auspumpen der Luft durch eine in der Figur sichtbare Röhre im Apparat verblieben sein konnten. Ist eine Metallschicht abgetragen, so schiebt man den Elektromagneten  $F'$  nach links und bringt somit das Messer  $K$  in seine frühere Lage. Indem man die Scheibe  $W$  dreht, kann man den soeben bearbeiteten Zylinder so aufstellen, daß seine frische Oberfläche nach rechts, d. h. gegen die Öffnung  $O$  gerichtet ist. Auf der rechten Seite des Apparates befindet sich ein Faradayscher Zylinder; zwei Leitungen  $B$  und  $C$  führen von ihm zu einem Elektrometer, das die Ladung dieses Zylinders anzeigt. Auf dem Boden des letzteren ist eine Öffnung  $O$  angebracht, durch die die Strahlen, welche auf der Oberfläche des Li, Na oder K Photoelektronen hervorrufen, dringen. Rechts ist der Apparat mit einer Quarzplatte geschlossen. Als Lichtquelle diente eine Quecksilberbogenlampe, deren Strahlen durch einen Hilgerschen Monochromator gingen; dieser gibt die Möglichkeit, in den Apparat monochromatische Strahlen zu schicken, die einer bestimmten Spektrallinie des Quecksilbers entsprechen. Treffen diese Strahlen normal auf die Oberfläche des Versuchsmetalls, so rufen sie Photoelektronen hervor, die zum Faradayschen Zylinder wandern; die sich in einer bestimmten Zeit (gewöhnlich 30 Sek.) ansammelnde Ladung des letzteren wird vom Elektrometer gemessen.

Um das Potential  $V$ , das die Höchstgeschwindigkeit  $v$  bestimmt, siehe (8a), zu finden, brachte Millikan das Versuchsmetall auf ein solches Potential, bei dem alle Photoelektronen zu diesem Metall (Radiator) zurückkehren. Erreicht wurde dies mit Hilfe eines Drahtes, der zur Scheibe  $W$  führte (siehe die Zeichnung). Man konnte glauben, daß dies Potential dem gesuchten  $V$  gleich sei. Doch trifft das nicht zu. Zwischen dem Radiator und dem Metall (Netz) des Faradayschen Zylinders wirkt eine Kontaktpotentialdifferenz, die die Elektronen zum Radiator zurücktreibt; wir bezeichnen sie mit  $K$  und das Potential, auf das der Radiator gebracht werden muß, damit das Elektrometer die Ladung nicht anzeigt, mit  $V_0$ . Wir haben dann

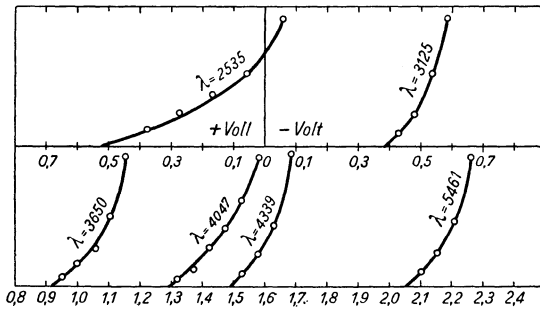
$$V = V_0 + K \dots \dots \dots (8b)$$

Es zeigte sich, daß  $V_0$  in vielen Fällen eine negative Größe, d. h. daß  $K > V$  ist. Nur bei den kleinsten Wellenlängen der aktiven Strahlen (großen  $\varepsilon = h\nu$ ), wenn  $\nu$ , und folglich auch  $V$ , besonders groß ist, siehe (8a), erhielt man ein positives  $V_0$ . Es sei erwähnt, daß das Netz aus oxydiertem Kupfer bestand; Kupferoxyd ergibt aber mit Li, Na und K ein negatives Kontaktpotential. Setzt man (8b) in (8a) ein, so erhält man

$$\frac{1}{2}mv^2 = V_0e + Ke = h\nu - P_1 - P_2 \dots \dots \dots (8c)$$

Zur Bestimmung der Größe  $V_0$  bediente sich Millikan des folgenden graphischen Verfahrens. Er maß die Ladung, die sich auf dem Elektrometer nach 30 Sek. Belichtung bei verschiedenen Potentialen des Versuchsmetalls (Na oder Li; die Versuche mit K mißlangen) ansammelte. In Fig. 62 sind die mit Natrium erzielten Resultate gezeigt, wobei der

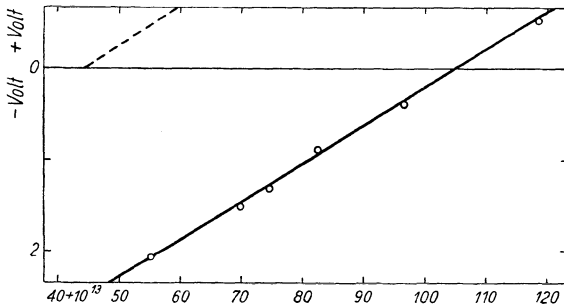
Fig. 62.



untere Teil eine Fortsetzung des oberen darstellt. Man sieht sechs Kurven, die bei Belichtung mit monochromatischen Strahlen, deren Wellenlängen von 2535 bis 5461 Å in der Zeichnung angegeben sind, erhalten wurden. Die Abszissen stellen die Ladung des Natriumzylinders in Volt dar und nehmen von links nach rechts, von + 0,6 bis - 2,4 Volt, ab; der Nullpunkt liegt in der Mitte des oberen Teiles. Die Ordinaten ergeben die Ladung des Elektrometers nach 30 Sek. Belichtungszeit. Je kleiner das Potential des Natriums, um so größer die Ladung des Elektrometers. Indem Millikan die Kurven bis zum Schnitt mit der Abszissenachse verlängert, findet er die gesuchten Höchstpotentiale  $V_0$  des Natriums, bei denen selbst die schnellsten Photoelektronen den Faraday'schen Zylinder nicht erreichen. Gemäß der Formel (8c) müssen die Größen  $V_0$  eine lineare Funktion der Frequenz  $\nu$  der Belichtungsstrahlen bilden, wobei der Tangens des Winkels, den die Gerade mit der Abszissenachse einschließt,  $h:e$  gleich sein muß. Indem Millikan für  $e$  die von ihm gefundene Größe ( $e = 4,77 \cdot 10^{-10}$ , siehe Kap. 1) einsetzte, konnte er den

Zahlenwert der Planckschen Konstante  $h$  bestimmen. In Fig. 63 sind die Abszissen die Frequenzen  $\nu$  der aktiven Strahlen (multipliziert mit  $10^{-13}$ ), die Ordinaten die der Fig. 62 entnommenen Potentiale  $V_0$ . Sechs von den gefundenen Punkten liegen tatsächlich auf einer geraden Linie, deren Neigung die Größe  $h : e$  ergibt und darauf auch  $h = 6,56 \cdot 10^{-27}$  eine Zahl, die mit den nach anderen Methoden erhaltenen Messungsergebnissen glänzend übereinstimmt. Gleiche Resultate wurden auch bei Versuchen mit Lithium gefunden. Es sei erwähnt, daß ähnliche Messungen nach Millikan von A. E. Hennings und W. H. Kadesch mit Mg und Al, sowie von P. E. Sabine mit Cu, Zn und Cd ausgeführt wurden, so daß die Größe  $h$  nach der photoelektrischen Methode durch Versuche mit sieben verschiedenen Metallen bestimmt wurde.

Fig. 63.



R. A. Millikan bestimmte auch die rote Grenze  $\nu_0$  der Lichtempfindlichkeit des Natriums und Lithiums; bei  $\nu = \nu_0$  haben wir  $v = 0$ , so daß  $h\nu_0 = P_1 + P_2$  wird und (8c) in der Gestalt, siehe (8b),

$$V = V_0 + K = \frac{h}{e} (\nu - \nu_0) \dots \dots \dots (8d)$$

geschrieben werden kann.

Millikan hat das Kontaktpotential  $K$  zwischen einem Metall (Na und Li) und dem Faradayschen Zylinder (Kupferoxyd) im gleichen Apparat, wie er in Fig. 61 abgebildet ist, gemessen. Diesem Zwecke diente der Teil der Apparatur, in dem eine Platte  $S$  aus einem gleichen Netze besteht, wie der Faradaysche Zylinder. Das Versuchsmetall wird so gedreht, daß die Grundfläche des Zylinders der Platte  $S$  gegenübersteht; diese kann mit Hilfe einer Vorrichtung  $H$  gehoben und gesenkt werden. In der Folge ist dieser Teil des Apparates dahin abgeändert worden, daß die Verschiebung von  $S$  durch die Wirkung eines äußeren Magnets erzielt werden konnte. Das Kontaktpotential  $K$  wurde nach der Methode von Kelvin aus der Größe des an  $S$  gelegten Potentials (mit Hilfe des Drahtes  $E$ ) bestimmt, bei dem die Veränderung des Abstandes zwischen  $S$

und dem Metall keine Ablenkung des mit  $W$  verbundenen Elektrometers nach sich zog. Sind  $K$  und  $V_0$  bekannt, so können wir  $V$  finden. Die Abhängigkeit der Größe  $V$  von  $\nu$  erhält man, wenn man in Fig. 63 die Gerade  $V_0 = f(\nu)$  um die Größe  $K$  hebt. Im oberen Teile der Fig. 63 ist ein Teil der Geraden  $V = f(\nu) + K$  punktiert eingezeichnet. Der Punkt, in dem sie die Linie  $V = 0$  schneidet, bestimmt die gesuchte Frequenz  $\nu_0$ , denn wir haben bei  $\nu = 0$ ,  $V = 0$  und  $\nu = \nu_0$ . Für Natrium (Fig. 62) erwies sich  $\nu_0 = 43,7 \cdot 10^{13}$  ( $\lambda = 68 \mu$ ), für Lithium  $\nu_0 = 57,0 \cdot 10^{13}$ .

Angenommen, (8d) beziehe sich auf ein bestimmtes Metall und die Gleichung

$$V' = V'_0 + K' = \frac{h}{e}(\nu - \nu_0) \dots \dots \dots (8e)$$

auf ein anderes. Dann haben wir

$$K' - K = \frac{h}{e}(\nu_0 - \nu'_0) - (V_0 - V'_0) \dots \dots \dots (9)$$

Auch diese Formel hat Millikan als völlig zutreffend gefunden. Für die Kontaktdifferenz Natrium-Kupferoxyd ( $V'_0 = 0$ ) ergibt die Formel (9) 2,54 Volt, während die Messung 2,51 Volt lieferte. Für Lithium und Kupferoxyd wurden 1,526 Volt berechnet und 1,52 Volt gemessen. Man ersieht aus diesen Darlegungen, daß die wichtige Arbeit von R. A. Millikan als glänzende Bestätigung der Grundformel (3) von A. Einstein und damit auch der Quantentheorie der photoelektrischen Erscheinungen gelten kann.

**§ 3. Die Rolle der Gase in den photoelektrischen Erscheinungen.**

Bei den unzähligen experimentellen Arbeiten, die ausgeführt wurden, um die Abhängigkeit der Zahl und der Anfangsgeschwindigkeit der in der Zeiteinheit aus der Flächeneinheit des bestrahlten Körpers herausfliegenden Photoelektronen von der Wellenlänge und der Energie der einfallenden, richtiger gesagt, der absorbierten Strahlen nachzuweisen, halten wir uns nicht weiter auf; ferner sind die Abhängigkeit der Zahl der Elektronen von der Richtung, in der sie ausfliegen und noch eine ganze Reihe von anderen Fragen aufs ausführlichste in den Übersichten dargelegt, die in der Literatur zu § 1 angeführt sind. Wir wenden uns zu einer Reihe von Fragen, zu deren Beantwortung, besonders in letzter Zeit, interessante Arbeiten ausgeführt wurden. Hierher gehört die Frage nach der Rolle, die in den photoelektrischen Erscheinungen der Zustand der Oberfläche des bestrahlten Körpers und besonders die Gase spielen, mit denen diese Oberfläche in Berührung kommt, oder die im Körper selbst okkludiert sind (Bd. I).

Fast zugleich mit der Entdeckung der lichtelektrischen Erscheinungen hat man bemerkt, daß die Empfindlichkeit einer gegebenen Oberfläche sich mit der Zeit ändert, und zwar gewöhnlich sinkt. Insbesondere gilt dies von „frischen“ Oberflächen, d. h. solchen, die man durch Abschaben der Oberflächenschicht oder durch Politur erhielt. Bereits A. G. Stoljettoff spricht von dieser Erscheinung, die man „Ermüdung“ nennt; sie wurde darauf von sehr vielen Forschern unter den verschiedensten Bedingungen untersucht. Es sind verschiedene Hypothesen zur Erklärung der Ermüdung vorgeschlagen worden, so z. B. die Oxydierung oder eine andere chemische Veränderung der Oberfläche, das Entstehen von elektrischen Doppelschichten, der unmittelbare Einfluß der erregenden Strahlen u. a. W. Hallwachs (1904) hat als erster die Bedingungen, unter denen die Ermüdung eintritt, genauer untersucht und die Unrichtigkeit der erwähnten Erklärungen bewiesen. Seine Versuche haben vor allem gezeigt, daß die Ermüdung in großen Gefäßen schneller eintritt, als in kleinen und von Stoffen hervorgerufen wird, die sich in den den Versuchskörper umgebenden Gasen befinden. Nur schwach wirken Wasserdämpfe, stärker  $\text{NH}_3$  und besonders stark Ozon. Er glaubt, daß die Hauptrolle der Verzögerung zufällt, die die Elektronen in der Gasschicht an der Oberfläche des Körpers erfahren (Adsorption, Bd. I), sowie im Gas, das im Körper selbst absorbiert (okkludiert) ist. Bei niedrigem Druck des umgebenden Gases nimmt die Erscheinung der Ermüdung ab; in Wasserstoff verläuft sie so, wie in Luft. Hallwachs untersuchte vor allem Cu, Pt und Zn, wobei es sich erwies, daß die Ermüdung besonders stark beim Zn zutage tritt, besonders in Gegenwart von Wasserdämpfen; dabei bildet sich an der Zinkoberfläche  $\text{H}_2\text{O}_2$ . In freier Luft erfolgt die Ermüdung deutlicher und stärker, als im Innern eines geschlossenen Gefäßes, wobei sie bei CuO schwächer in Erscheinung tritt, als bei Cu. Indem Hallwachs den Einfluß der verschiedenen Bestandteile der Luft untersuchte, kam er zum Schluß, daß die Ermüdung vom Ozon hervorgerufen wird, der vom Kupferoxyd zerlegt wird und dessen Spuren man in der Luft stets findet; unter seiner Einwirkung bildet sich an der Oberfläche des Körpers  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Bringt man den Körper aus der freien Luft in ein geschlossenes Gefäß, aus dem man schnell die Luft auspumpt und in den man sodann trockene Luft oder Wasserstoff hineinläßt, so wird die photoelektrische Erscheinung, wie E. Ullmann (1910) gezeigt hat, bedeutend stärker. Der Einfluß von Dämpfen verschiedener Stoffe ist von G. Paech (1914) studiert worden, wobei besondere Aufmerksamkeit dem Zusammenhang dieser Einwirkung mit der dielektrischen Konstante  $D$  der Stoffe gewidmet wurde. Untersucht wurden Dämpfe von Wasser, Methylalkohol, Aceton, Chloroform und Benzol, wobei es sich zeigte, daß bei großem  $D$  die lichtelektrische Erscheinung stärker wird. Darauf nahm Paech  $\text{NH}_3$  ( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>O (Methyläther) und  $\text{C}_3\text{H}_4$ ; es

zeigte sich, daß die photoelektrische Erscheinung in  $\text{NH}_3$  fast fünfmal so intensiv erfolgt, als in Luft; in Äther — 2,5 mal, in Äthylen — 1,8 mal. Diese drei Stoffe besitzen ein besonders großes  $D$ .

Sehr interessante Untersuchungen sind von R. Pohl und P. Pringsheim (1912, 1913), sowie von S. Werner ausgeführt worden. Sie beziehen sich nicht so sehr auf die spezielle Erscheinung der Ermüdung, als allgemein auf den Einfluß der Gase auf die photoelektrischen Erscheinungen. Pohl und Pringsheim untersuchten dünne Schichten von Al und Mg, die sie im Vakuum ( $< 10^{-3}$  mm) auf einer gekühlten Platinplatte destillierten. Sofort nach Fertigstellung der Schicht begann die photoelektrische Wirkung erst bei  $\lambda = 3650 \text{ \AA}$ , sie wuchs mit der Abnahme von  $\lambda$ , wobei sie ziemlich schwach blieb. Mit der Zeit breitete sich die Wirkung nach der Seite der wachsenden  $\lambda$  aus, wobei im ultravioletten Teil das Maximum der Wirkung bei  $\lambda = 2540 \text{ \AA}$  für Al und bei  $\lambda = 2460 \text{ \AA}$  für Mg auftrat. Nach 24 Stunden erreichte die Wirkung den gelbgrünen Teil des Spektrums ( $0,6 \mu = 6000 \text{ \AA}$ ), in einigen Fällen ging sie sogar bis  $0,7 \mu$  beim Al und bis  $1,8 \mu$  (infrarote Strahlen) beim Mg. Auf Al wirkten Strahlen ein, die durch schwarze Lösung von J in  $\text{CS}_2$  und auf Mg solche, die durch eine 0,4 mm dicke Ebonitplatte gegangen waren. Die Strahlen fielen unter einem Winkel von  $60^\circ$ . Hatte die Empfindlichkeit ihr Maximum erreicht, so blieb sie einige Tage unverändert, wonach sie abzunehmen begann; die Wirkung ging allmählich in den ultravioletten Teil des Spektrums zurück und das Maximum trat weniger hervor. Läßt man bei der höchsten Empfindlichkeit Luft unter normalem Druck einströmen, so verschwindet die photoelektrische Erscheinung zuerst ganz, kehrt aber mit der Zeit wieder, wenn auch mit geringerer Intensität, wobei auch das Maximum wieder erscheint.

In einer neuen Arbeit erforschten R. Pohl und P. Pringsheim (1913) den Einfluß der Gase  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{J}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  auf K und Na, die sich zuerst im Vakuum befanden. Läßt man  $\text{O}_2$  oder Luft einströmen (Druck von 0,1 mm), so wird die Oberfläche des Metalls dunkelblau und sogar schwarz; evakuiert man darauf das Gas, so wird die photoelektrische Empfindlichkeit 50 mal stärker und das Maximum verschiebt sich für K von 4360 bis 4050  $\text{ \AA}$ . Bei längerer Erwärmung verschwindet die gefärbte Oberflächenschicht, wobei der ursprüngliche Empfindlichkeitsgrad wiederhergestellt wird. Gleiche Erscheinungen weisen auch J und  $\text{CS}_2$  auf. Die oben erwähnten Versuche mit Al und Mg haben dieselben Forscher auch mit Cadmiumamalgame ausgeführt. Bei einer frischen Oberfläche hört die photoelektrische Wirkung bereits bei 3500  $\text{ \AA}$  auf, doch breitet sie sich langsam aus und erreicht die infraroten Strahlen. Für Ca wurde die gleiche Erscheinung beobachtet: die ursprüngliche Grenze bei 4050  $\text{ \AA}$  verschob sich allmählich bis zum infraroten Teil des Spektrums.

S. Werner (1913) untersuchte Metallschichten, die er durch Kathodenzerstäubung erhielt; er wies gleichfalls einen komplizierten Einfluß der Gase auf die photoelektrischen Erscheinungen nach. Wiedmann und Hallwachs fanden, daß eine wiederholte Destillation von K im Vakuum die Photoelektrizität um 100- und sogar 125 mal herabdrückt und den selektiven Effekt, der schon in Bd. IV, 2 (erste Auflage) erwähnt wurde und zu dem wir später zurückkehren werden, gänzlich vernichtet. Pohl und Pringsheim bestreiten zum Teil dieses Resultat, mit dem auch die Versuche von Dushman (1914) nicht übereinstimmen; letzterer findet sogar, daß eine mehrfache Destillation den photoelektrischen Effekt verstärkt.

Indem wir alle diese Darlegungen zusammenfassen, können wir sagen, daß um das Jahr 1914 die Frage nach der Einwirkung der Gase auf die photoelektrischen Erscheinungen noch lange nicht geklärt war. Am Vorhandensein dieser Einwirkung konnte zwar nicht gezweifelt werden, doch welche Rolle dem adsorbierten und dem okkludierten Gas zufiel, blieb unklar; es konnte nur gesagt werden, daß sie verschieden einwirkten. Eine adsorbierte Gasschicht hält die Photoelektronen auf und ist wohl die Hauptursache der Erscheinung, die wir als photoelektrische Ermüdung bezeichnet haben. Von der anhaftenden Gasschicht kann man sich mehr oder weniger befreien, um das ganze Augenmerk auf die Klärung der Rolle der absorbierten Gase zu richten. In dieser Richtung sind in den letzten zehn Jahren Forschungen angestellt worden, wobei die Rolle des okkludierten Gases nicht nur bei den photoelektrischen, sondern auch bei elektrischen Entladungen anderer Art immer mehr und mehr geklärt wurde. So fand A. Janitzki (1922), daß die Entladung erst bei anormal hohen Potentialen beginnt, wenn die Kathode in der Röntgenröhre aus einem Metall besteht, das in hohem Maße von okkludiertem Gas befreit war. Andererseits untersuchte H. Stücklen die Abhängigkeit des geringsten Funkenpotentials von dem Grad der Trockenheit der Metalloberfläche. Es zeigte sich, daß dieses Potential zuerst rasch abnimmt (in 40 Minuten von 370 auf 290 Volt) und dann beim weiteren Trocknen (bis zu 25 Stunden) wieder anwächst.

W. Hallwachs (1920) und seine Schüler M. Senda und N. Simon (1921), sowie auch R. Suhrmann (1922) setzten die Arbeiten in dieser Richtung fort. W. Hallwachs meint, daß Metall und Gas eine halbchemische Verbindung eingehen, deren Existenz für das Entstehen der photoelektrischen Erscheinung erforderlich ist. Das Vorhandensein von Gas im Innern des Metalls schwächt den Zusammenhang zwischen den Elektronen und den Atomen und vermindert damit die Arbeit des Losreißen des Elektrons vom Atom; infolgedessen verschiebt sich die Grenze  $\lambda_0$  der aktiven Strahlen nach dem roten Ende des Spektrums. Neue Versuche von W. Hallwachs und seinen Schülern wurden mit einer Platinplatte angestellt, die mit Hilfe eines elektrischen Stromes

im Innern einer von innen versilberten Glaskugel erhitzt wurde. Zur Kontrolle befand sich in derselben Kugel eine zweite Platinplatte, die nicht erhitzt wurde. Es zeigte sich, daß die erste Erhitzung die Empfindlichkeit des Platins erhöht, was sich damit erklärt, daß die äußere Gasschicht entfernt wurde; die Wellenlänge  $\lambda_0$  verschiebt sich von 2650 nach 3000 Å und kehrt dann nach 2760 Å zurück. Zu gleicher Zeit vergrößert sich der Effekt für das kürzeste beobachtete  $\lambda = 2210 \text{ Å}$  zuerst um das 2,3fache, wird aber dann 10mal kleiner. Gleiche Resultate fanden R. J. Piersol für Pt, Ni und andere Metalle, sowie L. A. Welo. Alle diese Versuche haben wohl zweifellos festgestellt, daß adsorbiertes Gas eine große, vielleicht sogar die Hauptrolle bei den photoelektrischen Erscheinungen spielt. Offen bleibt die Frage nach der Art des einwirkenden Gases. Man kann denken, daß man in vielen Fällen Wasserstoff vor sich hat, der von verschiedenen Metallen, besonders von Alkalien (bis zu 100 Volumina), die sich durch eine ausnehmend hohe Empfindlichkeit auszeichnen, gut absorbiert wird. Jedoch absorbieren einige Metalle in hohem Maße auch andere Gase, so z. B. absorbiert Silber den Sauerstoff. L. A. Welo versuchte auf spektroskopischem Wege die Gase zu bestimmen, die sich beim Glühen eines Metalls aussondern; besondere Bedeutung mißt er dem Kohlenoxyd zu. Doch fanden F. Krüger und E. Taeye, daß gerade das Vorhandensein von CO, wie auch einer Reihe von anderen Stoffen, die die Rolle von „Katalysatoren-Vergiftern“ spielen, die Empfindlichkeit der Metalle herabmindert. Hierher gehören noch  $\text{SH}_2$  und HCN. K. Krüger und E. Ehmer (1923) untersuchten Legierungen von Silber und Palladium, für die die Absorption von Wasserstoff vom prozentualen Gehalt der Bestandteile abhängt; sie hat ihr Maximum bei 40 Proz. Ag und verschwindet völlig bei 70 Proz. Ag. Die genannten Forscher stellten Legierungen her, in denen der Gehalt an Silber 0, 10, 20, 30 usw. Proz. betrug. Diese Legierungen setzten sie der Einwirkung von Strahlen eines Quecksilberbogens (ohne spektrale Zerlegung) aus. Es zeigte sich, daß auch die photoelektrische Wirkung ein klar ausgeprägtes Maximum bei 40 Proz. Ag besitzt. Somit ist es bewiesen, daß für eine Ag + Pd-Legierung diese Wirkung mit der Quantität des okkludierten Wasserstoffs eng zusammenhängt. F. G. Tucker (1923) wiederholte die Versuche von R. Suhrmann mit Platin und hat dessen Resultate vollkommen bestätigt. Er hat in seinem Apparat (Kugel aus Pyrexglas) jegliche Verkittungen vermieden, so daß dieser bis auf 450° und die Platinplatte bis auf 1500° erhitzt werden konnten. Als Quelle diente eine Quecksilberlampe, deren Strahlen spektral zerlegt wurden, wobei die Intensität einer jeden Linie auf thermoelektrischem Wege gemessen wurde. Die photoelektrische Empfindlichkeit des frischen Pt war ganz unbedeutend, vergrößerte sich aber stark bei längerer Erhitzung bis zur Rotglut, wobei die Grenze der



Empfindlichkeit bei  $\lambda_0 = 2700 \text{ \AA}$  lag. Eine Erhitzung auf Gelbglut verminderte die Empfindlichkeit stark, doch wanderte die Grenze nach  $\lambda_0 = 2475 \text{ \AA}$ . Beim Einstellen der Erhitzung wurde die Empfindlichkeit infolge der Absorption von Gasen wieder größer, besonders wenn das ganze Gefäß bis auf  $200^\circ$  erwärmt wurde. R. Dämpfung und W. Hein (1924) untersuchten im Vakuum dünne Platten von Fe, Pt und Pd, deren eine Seite abgeschabt wurde. Wenn auf der anderen Seite elektrolytisch  $\text{H}_2$  oder  $\text{O}_2$  ausgeschieden wurden, wuchs der photoelektrische Effekt stark an, wurde aber sofort wieder kleiner, wenn die Ausscheidung des Gases aufhörte. Für Cu, das die Gase nur schwach absorbiert, ist die Wirkung einer solchen Ausscheidung kaum zu merken. Chemisch ausgeschiedenes Gas wirkt genau so, wie das auf elektrolytischem Wege erhaltene.

Der Frage nach dem Einfluß des Gases ist noch die Arbeit von Herrmann (1925) gewidmet, der gleichfalls Platin untersuchte und dabei neben dem photoelektrischen Effekt auch die elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Gasgehalt beobachtete. Er findet, daß mit Abnahme der okkludierten Gasmenge sowohl der photoelektrische Effekt, als auch die elektrische Leitfähigkeit kleiner werden. Dies stimmt überein mit der Vorstellung, daß die Anwesenheit von Gas die Zahl der freien Elektronen im Metall, wohl infolge ihres geschwächten Zusammenhangs mit dem Atomkern, vergrößert. Das Erhitzen von Platin in Sauerstoff wirkt auf den photoelektrischen Effekt wenig ein, vermindert aber die elektrische Leitfähigkeit; ein weiteres Erhitzen im Vakuum vermindert den photoelektrischen Effekt und die elektrische Leitfähigkeit. Eine künstliche Vergrößerung der okkludierten Wasserstoffmenge läßt den photoelektrischen Effekt und die elektrische Leitfähigkeit stark zunehmen. In einer neuen Arbeit untersuchte W. Suhrmann (1925) Pt, Au und Ag. Für alle drei Metalle zeigte sich die Wirkung der Gasschicht an der Oberfläche, während der Einfluß des absorbierten Gases nur beim Pt und Au klar hervortrat, und zwar beim zweiten schwächer als beim ersten; bei beiden spielt der Wasserstoff offenbar die Hauptrolle. Absorbierter Sauerstoff beeinflusst die Empfindlichkeit des Silbers nicht. In der Abhandlung von K. Herrmann ist noch eine Reihe von Arbeiten anderer Forscher angegeben, doch halten wir uns bei diesen nicht auf. Es sei lediglich bemerkt, daß heute nicht alle Forscher der Meinung zustimmen, daß das okkludierte Gas die Rolle spiele, die ihm W. Hallwachs und seine Schüler (zu diesen gehört auch K. Herrmann) zuschreiben. Auf diese Frage werden wir noch zurückkommen.

**§ 4. Der selektive photoelektrische Effekt.** In Bd. IV, 2 (erste Auflage), Kap. 15 wurde der von R. Pohl und P. Pringsheim (1910) entdeckte selektive Effekt, sowie seine Bedeutung erwähnt. An gleicher

Stelle ist auch die bis Anfang 1914 reichende Literatur angeführt. Wir wollen uns kurz das in Bd. IV, 2 Gesagte in Erinnerung rufen. J. Elster und H. Geitel entdeckten, daß die Alkalien sich durch eine bedeutend größere photoelektrische Empfindlichkeit auszeichnen, als alle anderen Stoffe; für sie liegt die Grenze  $\lambda_0$  im infraroten Teil des Spektrums, wenn man sie in verdünntem Wasserstoff elektrischen Entladungen aussetzt. Dabei ist die Empfindlichkeit auch in quantitativer Hinsicht erstaunlich groß. Das Licht der kleinsten Gasflamme ergab auf eine Entfernung von 10 m einen meßbaren Effekt. Auch ist nur eine ganz kurze Zeit zum Erscheinen des Effekts erforderlich; Elster und Geitel fanden, daß sie weniger als 0,0002 Sek. beträgt; später wurde festgestellt, daß sie noch bedeutend kleiner ist. Bei einem normalen (zum Unterschied vom selektiven) photoelektrischen Effekt nimmt die Größe desselben bei Verkleinerung der Wellenlänge  $\lambda$  der aktiven Strahlen ununterbrochen ab. Der selektive Effekt besteht aber darin, daß, wenn  $\lambda$  abnimmt, bei einer gewissen Wellenlänge  $\lambda_s$  die Emission der Elektronen außerordentlich zunimmt, ihr Maximum erreicht, darauf abnimmt, um weiterhin normal anzuwachsen. Das Maximum kann den normalen Effekt um viele 100 mal übertreffen. Es ist von großer Wichtigkeit, daß der selektive Effekt ausschließlich von der auf die Körperoberfläche bezogenen Normalkomponente des elektrischen Vektors der einfallenden Strahlen hervorgerufen wird; es sei daran erinnert, daß in einem in der Einfallsebene polarisierten Strahl der elektrische Vektor senkrecht zu dieser Ebene steht, d. h. nach der Theorie von Fresnel (Bd. II) mit der Richtung der Schwingungen zusammenfällt. Daher rufen ein zur Körperoberfläche normal gerichteter Strahl, sowie ein in der Einfallsebene polarisierter keinen selektiven Effekt hervor, denn in beiden Fällen ist der elektrische Vektor parallel zur Körperoberfläche. Nach den ersten Beobachtungen von Pohl und Pringsheim liegt das Maximum des selektiven Effekts bei folgenden Wellenlängen  $\lambda_s$ :

Rb	K	Na	Li	}	. . . . . (10)
$\lambda_s = 4900$	4400	3400	2800 Å		

F. A. Lindemann nahm an, daß die Photoelektronen, die beim selektiven Prozeß ausgesandt werden, intraatomaren Ursprungs sind und daß die Schwingungsfrequenz  $c:\lambda_s$  ( $c =$  Lichtgeschwindigkeit) der Umdrehungszahl der Elektronen gleich ist. Daraus hat er die Formel abgeleitet (Bd. IV, 2, erste Auflage, Kap. 15)

$$\lambda_s = 65,3 \sqrt{\frac{a}{n}} \dots \dots \dots (10 a)$$

wo  $a$  das Atomvolumen und  $n$  die Valenz des gegebenen Stoffes bedeuten. Für Rb und K ergibt diese Formel eine gute Übereinstimmung mit den

Zahlen (10), doch liefert sie z. B. für Li ein  $\lambda_s = 2250 \text{ \AA}$ . Nunmehr können wir zu verschiedenen Einzelheiten übergehen und zur Darlegung der nach 1914 erschienenen Arbeiten.

Bereits Elster und Geitel (1894 bis 1897) hatten den Einfluß des Einfallswinkels und der Polarisation der Strahlen auf den photoelektrischen Effekt in den Alkalien bemerkt. Sie bedienten sich blauer Strahlen und arbeiteten mit einer Legierung von K und Na, für die Drude die optischen Konstanten bestimmt hatte, so daß sie für jeden Fall die Menge der absorbierten Lichtenergie, von der natürlich der photoelektrische Effekt nur abhängen kann, zu berechnen imstande waren. Der Effekt wurde, wie üblich (Bd. IV, 2, erste Auflage), durch die Elektrizitätsmenge gemessen, die in der Zeiteinheit von der Oberfläche des bestrahlten Stoffes ausgesandt wurde. Es zeigte sich, daß bei gleichen Mengen absorbiertener Energie der photoelektrische Effekt 30 mal größer ist, wenn der elektrische Vektor zur Oberfläche der Legierung senkrecht, als wenn er zu ihr parallel verläuft. Für amalgamiertes Zn und für Hg fanden sie, daß der Effekt von dem Einfallswinkel und der Polarisation der Strahlen unabhängig ist. Später haben Elster und Geitel (1909) ihre Beobachtungen in dem damals erreichbaren Vakuum (die früheren Versuche fanden bei 0,3 mm H<sub>2</sub> statt) ausgeführt; dieselbe Legierung ergab bei einem Einfallswinkel von 60° (Nernstlampe) die früher gefundenen Resultate. Es erwies sich, daß verschiedene Präparate ungleiche und mit der Zeit sich ändernde Resultate liefern. Im allgemeinen haben die früheren Resultate ihre Bestätigung gefunden, doch ging das Verhältnis der beiden erwähnten Effekte bis auf 50.

L. Braun (1906) untersuchte Alkalien, indem er sich monochromatischer Quellen bediente und die Energie der einfallenden (nicht der absorbierten) Strahlen ermittelte. Er fand das Maximum der photoelektrischen Wirkung für K bei 4400, für Rb und Cs bei 5100 Å. R. Pohl (1909) untersuchte aufs genaueste den Einfluß des Einfallswinkels und der Polarisation der Strahlen für Pt, Cu und Hg; er fand, daß ein solcher Einfluß sich nicht bemerkbar macht, wenn man den photoelektrischen Effekt mit der Menge der absorbierten Energie vergleicht.

Mit dem Jahre 1910 beginnen die Arbeiten von R. Pohl und P. Pringsheim, denen die Entdeckung des selektiven Effekts zugeschrieben werden muß. Vor allem haben sie gezeigt, daß bei einem gegebenen Einfallswinkel und einer gegebenen Polarisation der Strahlen der beobachtete Effekt, natürlich bezogen auf gleiche Mengen absorbiertener Energie, gleichsam als Überlagerung von zwei Effekten, des normalen und des selektiven, erscheint. Ersterer wächst ununterbrochen mit Abnahme der Wellenlänge  $\lambda$ , während der zweite, der Resonanzcharakter besitzt, um eine bestimmte Wellenlänge  $\lambda_s$  konzentriert ist. Die Abhängigkeit der Größe des selektiven Effekts von der Normalkomponente

des elektrischen Vektors des Strahls wurde bereits oben erwähnt. Es mögen  $E_{\perp}$  und  $E_{\parallel}$  die Effekte bedeuten für den Fall, daß der elektrische Vektor zur Einfallsebene  $\perp$  oder  $\parallel$  verläuft. In den Versuchen von Pohl und Pringsheim erreichte das Verhältnis  $E_{\parallel}:E_{\perp}$  die Zahl 300; die Zahlen beziehen sich auf den scheinbaren Effekt, d. h. auf gleiche Mengen der einfallenden Lichtenergie. Im Jahre 1912 fanden diese Forscher, daß in Al und Mg, im Vakuum destilliert, etwa eine Stunde nach ihrer Fertigstellung das Maximum bei 2460 Å auftritt. Ferner fanden sie das Maximum des Effekts für Ba (1911). K-Amalgame zeigen den selektiven Effekt (bei 4400 Å) nicht mehr, wenn sie 57 Proz. Hg enthalten. Dafür erscheint bei einem noch geringeren Gehalt an K ein anderes Maximum bei 3800 Å.

In einer weiteren Arbeit haben Pohl und Pringsheim (1913) ihre Versuche mit Na, K, sowie mit gefärbtem (siehe unten) K und Na wiederholt, wobei der Effekt auf gleiche Mengen absorbiertes Strahlungsenergie bezogen wurde. Es zeigte sich, daß der selektive Effekt dabei noch krasser hervortritt, während der normale in demselben Gebiet wenig bemerkbar ist. Bei 2300 Å ist der Effekt für gefärbtes K kaum noch zu merken; bei 3200 Å beginnt er steil anzusteigen, erreicht sein Maximum bei 4400 Å und fällt wieder rasch, wobei er bei 5400 Å sehr schwach wird. Endlich haben dieselben Forscher (1913) den Einfluß der Gase auf K und Na untersucht, wobei sich von neuem die große Abhängigkeit des photoelektrischen Effekts von den okkludierten Gasen bestätigte.

Die Arbeiten von allen erwähnten, sowie von vielen anderen Forschern haben gezeigt, daß der photoelektrische Effekt auf einem gegebenen Stoff in hohem Maße von der Zubereitungsart dieses Stoffes, von allerlei Einwirkungen, denen er unterworfen war, von der Zeit usw. abhängt. Elster und Geitel (1913) entdeckten ein Verfahren zur Herstellung eines ungemein empfindlichen und konstanten Präparates, in welchem der photoelektrische Effekt auf der Oberfläche von Kalium auftritt; letzteres wird vorher im Vakuum und dann in Wasserstoff bei einem Druck von etwa  $\frac{1}{3}$  Atmosphäre destilliert. Dabei bildet sich ein weißer Stoff, der dem Licht gegenüber unempfindlich ist; er stellt ein Kaliumhydrid dar. Darauf wird der Wasserstoff herausgepumpt und der weiße Stoff Kathodenstrahlen (Bd. IV, 2, erste Auflage) ausgesetzt, wobei die Oberfläche des weißen Hydrids eine bläulichviolette Färbung annimmt und eine gewisse Menge Wasserstoff ausscheidet. Gleiche Manipulationen ergeben auf Na eine bräunlichgelbe, auf Rb eine schwache hellblauviolette und auf Cs eine grünliche Färbung. Man erhält die gleichen Färbungen, wenn man, ohne das Metall zum zweiten Male zu destillieren, durch den Apparat, der Wasserstoff enthält, eine elektrische Entladung durchschickt. Wird Wasserstoff, Stickstoff, Helium oder Argon gewählt, so erhält man keine gefärbte Schicht, die vermutlich aus einer kolloidalen Lösung des

Metalls in seinem Hydrid besteht. Die nach einer der beiden genannten Methoden gefärbten Alkalien besitzen eine erstaunliche Empfindlichkeit.

K. T. Compton und O. W. Richardson (1913) fanden für Al das Maximum der Empfindlichkeit annähernd bei demselben  $\lambda$  wie Pohl und Pringsheim; doch erhielten sie für Na zwei Maxima, eines bei 3600, das andere bei 2270 Å; ersteres stimmt mit dem von Pohl und Pringsheim gefundenen überein. Für Cs entdeckten sie das Maximum, das man früher nicht finden konnte, bei 2500 Å.

Der Einfluß der Gase auf den selektiven Effekt ist ferner von G. Wiedmann (1914, 1915), sowie von R. A. Millikan und W. H. Souder untersucht worden. Ersterer fand, daß der selektive Effekt vollkommen verschwindet, wenn dem Metall das Gas völlig entzogen wird; letztere nehmen an, daß die Gase auf die Effekte nur auf dem Gebiet der großen Wellenlängen einwirken. Spätere Versuche von G. Wiedmann, die in seiner Übersicht (1922, Literatur zu § 1) beschrieben sind, haben jedoch gezeigt, daß ein Entziehen des okkludierten Gases aus K den selektiven Effekt (bei 4360 Å) um 100- und noch mehrmal verkleinert. Läßt man darauf in den Apparat Sauerstoff einströmen, so zeigt sich ein neues Maximum bei 3130 Å. Das erste Maximum (4360 Å) schreibt er der Anwesenheit des Wasserstoffs zu.

R. Pohl fand (1915) den selektiven Effekt für Ba bei  $\lambda = 3800$  Å; Spuren desselben konnte er auch für Ca nachweisen. F. Gross (1921) hat dünne Schichten von Au, Cu, Ag und Pt, die er durch Kathodenzerstäubung (in  $H_2$  bei einem Druck von 0,5 mm) gewann, sorgfältig untersucht, in der Hoffnung, in diesen Metallen, deren Empfindlichkeit allgemein nur in ultravioletten Strahlen zutage tritt, den selektiven Effekt zu finden. Die Beobachtungen wurden im äußersten Vakuum mit polarisierten Strahlen von 2537, 2650 und 2410 Å durchgeführt. Es erwies sich, daß für Au und Cu das Verhältnis  $E_{\parallel} : E_{\perp}$  mit der abnehmenden Wellenlänge wächst, woraus F. Gross auf die Existenz des selektiven Effekts bei diesen beiden Metallen schließt; Ag und Pt ergaben keine klaren Resultate. Bei Luftzutritt verschwindet die Erscheinung bei Au und Cu. Mabel Frehafer (1920) untersuchte die Reflexion und Absorption der polarisierten Strahlen durch K und Na. Es zeigte sich, daß für reflektierte Strahlen das Verhältnis  $r_{\parallel} : r_{\perp}$  ein scharfes Maximum bei 3700 Å aufweist, d. h. in der Nähe des größten selektiven Effekts. Für K hat das Verhältnis  $r_{\parallel} : r_{\perp}$  ein Maximum bei 3600 Å, was dem größten selektiven Effekt (4400 Å) nicht entspricht. H. E. Ives (1924) untersuchte dünne Schichten von K, Na, Rb und Cs, die auf polierten Oberflächen von Au, Ag, Pt, Kohle, W, Ni und Ta niedergeschlagen wurden. Die Dicke der Schichten konnte man in weiten Grenzen verändern, indem man sie erhitzte, wobei das Metall verdampfte und sich auf den gekühlten Wänden des Gefäßes niederschlug; umgekehrt erreichte

man dasselbe durch Destillation von den angewärmten Wandungen zu den gekühlten Platten, auf denen sich die Schichten befanden. Die photoelektrischen Erscheinungen wurden durch polarisierte Strahlen von 3800 bis 5800 Å einer Wolframlampe hervorgerufen; die Verteilung der Energie im Spektrum war für diese Lampe bekannt. Für ganz dünne Schichten übersteigt das Verhältnis  $E_{\parallel} : E_{\perp}$  die Zahl 2 oder 3 nicht, was der Absorbierbarkeit der Strahlen entspricht. Mit Abnahme der Wellenlänge wachsen  $E_{\parallel}$  und  $E_{\perp}$  ununterbrochen und normal. Wird die Dicke der Schicht größer, so verschiebt sich die Grenze der Empfindlichkeit nach der Seite der großen Wellenlängen bis zum roten und sogar infraroten Teil des Spektrums. Bei einer weiteren Zunahme der Dicke der Schicht nimmt  $E_{\perp}$  für alle  $\lambda$  ab, während  $E_{\parallel}$  nur für große  $\lambda$  kleiner wird, aber in violetten Strahlen konstant bleibt; infolgedessen wächst das Verhältnis  $\overline{E_{\parallel}} : E_{\perp}$  bis auf 25. Ändert man jetzt bei konstantem  $\lambda$  den Einfallswinkel  $\varphi$  von 0 bis 80°, so nimmt  $E_{\perp}$  ununterbrochen ab, während  $E_{\parallel}$  bei  $\varphi = 73^{\circ}$  einen sehr hohen Wert (Maximum) erreicht. Bei keinem der vier Metalle fand sich ein selektiver Effekt im sichtbaren Teil. Geht man zu Schichten von meßbarer Dicke über, so nimmt die allgemeine Empfindlichkeit ab, die Grenze kehrt zu den violetten Strahlen zurück und die beschriebene Anomalie der Größen  $E_{\parallel} : E_{\perp}$  verschwindet.

Ferner haben H. E. Ives und A. L. Johnsrud (1924) die Alkalien und ihre Legierungen in evakuierten Glasgefäßen untersucht. Die Legierungen K—Na, Rb—Na, Cs—Na, Cs—K und Cs—Rb sind bei Zimmertemperatur flüssig; die übrigen, und zwar Na, K, Rb, Cs, sowie die Legierung Rb—K wurden durch Erwärmen verflüssigt. Beobachtet wurden die photoelektrischen Ströme als Funktionen des Einfallswinkels  $\varphi$  bei spektral nicht zerlegtem Licht, oder als Funktionen der Wellenlänge bei  $\varphi = 60^{\circ}$ . Im ersteren Falle überstieg das Verhältnis  $E_{\parallel} : E_{\perp}$  die Zahlen 3 bis 5 nicht; eine Ausnahme bildete die Legierung K—Na. Im zweiten Falle wurden deutliche Maxima für  $E_{\parallel}$  (außer für K—Na und für Na) erhalten, was nach Meinung der Autoren einem selektiven Effekt entsprechen muß. Nur bei der Legierung Rb—Na fanden sich für  $E_{\parallel}$  und  $E_{\perp}$  gleiche Maxima. Die ungefähre Lage der Maxima ist folgende: K bei 4200, Rb, Rb—K und Rb—Na bei 4500, Cs und seine Legierungen bei 4800 Å. Die Autoren kommen zum Schluß, daß große Zahlen für  $E_{\parallel} : E_{\perp}$  mit einer besonderen Art von Orientierung der Oberflächenteilchen des Metalls zusammenhängen. Sie untersuchten die Abhängigkeit des Effekts von der Wellenlänge für K, wobei die große Rolle der Zubereitungsart der Metalloberfläche klar hervortrat. Die Maxima des Effekts lagen bei folgenden  $\lambda$ : kolloidal gefärbte feste Oberfläche — 4500 Å, matte Gußoberfläche — 4250 Å, flüssige Spiegeloberfläche — 4180 Å, Spiegeloberfläche einer dünnen durch Destillation auf Glas gewonnenen Schicht — 3950 Å (sehr scharfes Maximum), dünne Schicht auf Pt —

kleine Spuren eines Maximums. K. Farwig (1924) untersuchte K und Rb (matte Oberflächen) im weiten Gebiet von 6000 bis 1850 Å, indem er die Resultate auf gleiche Mengen der einfallenden Strahlungsenergie bezog. Die Resultate von Pohl und Pringsheim wurden bestätigt; bei  $\lambda < 3000 \text{ \AA}$  wurde eine zweite starke Zunahme des Effekts erhalten, was auf eine zweite Stelle des selektiven Effekts hinweist.

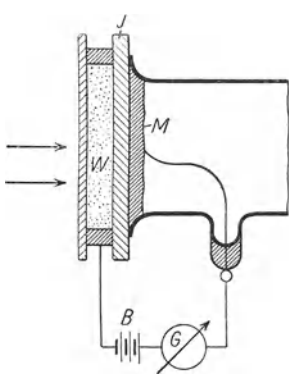
Alle angeführten Versuche zeigen, wie weit wir noch von einer wenn auch nur klaren Beschreibung des selektiven photoelektrischen Effektes entfernt sind.

Im Jahre 1925 haben B. Gudden und R. Pohl eine neue Methode der Untersuchung des photoelektrischen Effektes, sowohl des normalen, als auch des selektiven, angewandt. Die übliche Methode ist in Bd. IV, 2 (erste Auflage), Kap. 15 beschrieben: „Der Versuchsstoff wird im höchst erreichbaren Vakuum untergebracht, wonach der Strom, der bei Bestrahlung zwischen diesem Stoff und der anderen, nicht beleuchteten Elektrode entsteht, gemessen wird; die nicht beleuchtete Elektrode stellt entweder

eine parallel zur beleuchteten aufgestellte Platte, oder, was im Prinzip richtiger ist, eine Metallsphäre dar, die die zu untersuchende Elektrode umgibt. Der Strom wird mit Hilfe eines empfindlichen Galvanometers, eines Elektrometers oder schließlich aus der Potentialdifferenz gemessen, die der photoelektrische Strom auf den Elektroden des Bronson'schen Widerstandes (Luftkondensator, mit radioaktivem Anflug versehen, siehe Bd. IV, 2, erste Auflage, Kap. 10, § 10) entstehen läßt.“ Nach der neuen Methode von Gudden und Pohl erhält man den photoelektrischen Effekt auf der Berührungsfläche des Versuchsmetalls mit einem festen durch-

sichtigen Isolator. Ihr Apparat ist in Fig. 64 abgebildet. Eine Glasröhre, deren linkes Ende in der Zeichnung zu sehen ist, ist mit einer Platte  $J$  aus NaCl, Quarz, Uviolglas (das ultraviolette Strahlen durchläßt) usw. geschlossen. Auf dieser Platte befindet sich das Versuchsmetall  $M$ . In  $W$  befindet sich eine Schicht Wasser, das die Rolle der zweiten Elektrode spielt.  $M$  und  $W$  sind mit einer Batterie (von etwa 1000 Volt) und mit einem ballistischen Galvanometer  $G$  verbunden (eine Skalenteilung entspricht  $6 \cdot 10^{-11}$  Coulomb). Das Licht fällt von links durch  $W$  und  $J$ . Während der Belichtung werden Stromstöße beobachtet, wobei die Elektrizitätsmengen mit der Menge des einfallenden Lichtes wachsen, doch infolge des Auftretens eines rückwirkenden elektrischen Feldes sehr rasch ein Maximum erreichen. Bei geringen Lichtenergien

Fig. 64.



war der Effekt diesen proportional. Konstanten Strom konnte man nie erzielen. Dieser Effekt, als Funktion der Wellenlänge, erwies sich unabhängig vom Stoff der Platte  $J$ . Für Li, K und Na erhielt man Resultate, die mit den nach der gewöhnlichen Beobachtungsmethode gewonnenen übereinstimmen; dies bezieht sich auch auf den selektiven Effekt. Dabei erwies es sich, daß die Richtung des elektrischen Feldes keine Rolle spielt; die Alkalien konnten sowohl als Kathode, als auch als Anode dienen. Die Richtung des elektrischen Vektors spielt sogar dann keine Rolle, wenn die Oberfläche des Metalls spiegelglatt ist. Die Erscheinung verschwindet vollkommen, wenn man die isolierende Platte  $J$  sorgfältig reinigt und trocknet, bevor man das Metall durch Destillation sich niederschlagen läßt. Die Autoren glauben, daß die Erscheinung sich nicht auf der Metalloberfläche selbst abspielt, sondern in einer für das Auge unsichtbaren Zwischenschicht, in der sich ganz fein (vielleicht zu Atomen) zerteilte Alkalien befinden, und daß sich in diesen „Zentren“ die photoelektrische Erscheinung vollzieht. Die im Galvanometer  $G$  beobachtete elektrische Bewegung entspricht kleinen, doch endlichen Verschiebungen der aus diesen Zentren herausgerissenen Elektronen.

Wir haben den Inhalt dieser Arbeit von B. Gudden und R. Pohl so dargelegt, wie sie im Druck erschienen ist. Unklar blieb uns jedoch der Hinweis der Autoren auf die Unabhängigkeit der Erscheinung von der Richtung des elektrischen Vektors in den aktiven Strahlen, die senkrecht auf die Oberfläche des Metalls 'auftreffen, so daß der elektrische Vektor stets parallel zu dieser Oberfläche verläuft. Auf eine Anfrage hin hat Herr Prof. R. Pohl in liebenswürdigster Weise eine ausführliche Erklärung gegeben, der wir folgendes entnehmen. Die Autoren überlegen folgendermaßen: der selektive Effekt wird, wie wir sahen, lediglich durch die zur Metalloberfläche senkrechte Komponente des elektrischen Vektors hervorgerufen. Trotzdem ergibt der Apparat (Fig. 64) den selektiven Effekt. Daraus schließen die Autoren, daß die Lage des elektrischen Vektors in bezug auf die Oberfläche des kompakten Metalls beim selektiven Effekt keine Rolle spielt. Letzterer tritt in den Teilchen oder Atomen auf, die außerhalb der Oberfläche des kompakten Metalls liegen und vielleicht von dieser Oberfläche adsorbiert wurden. Selbstverständlich spielt für solche gewissermaßen freie Teilchen die Richtung des elektrischen Vektors des Strahles keine Rolle. Dies wird dadurch bestätigt, daß die Erscheinung von der Richtung des elektrischen Feldes unabhängig ist. Dient das Metall als Anode, so bewegen sich die Photoelektronen von den erwähnten Teilchen zu dem kompakten Metall. Daß die Reinigung der Platte  $J$  von Einfluß ist, spricht gleichfalls zugunsten dieser Darlegungen. Gudden und Pohl glauben, daß der selektive Effekt stets von Atomen hervorgerufen wird, die von der Metalloberfläche adsorbiert sind.



**§ 5. Die photoelektrische Photometrie.** J. Elster und H. Geitel haben sich bereits 1891 der photoelektrischen Erscheinungen zu photometrischen Messungen bedient. Sie konstruierten einen Apparat, in dem eine amalgamierte Zinkkugel als Empfänger figurierte; vorher überzeugten sie sich, daß der photoelektrische Strom der Energie der einfallenden Strahlung proportional ist. Dann ersetzten sie das Zink durch ein Alkali, dessen Empfindlichkeit sie außerordentlich steigerten, indem sie auf der Oberfläche des Metalls die in § 4 besprochene Färbung hervorriefen. Im Jahre 1912 bedienten sie sich eines Apparates, in welchem sich gefärbtes K in verdünntem (bis zu 1 mm Hg) Ar oder He befand; zuweilen kam auch Ne zur Anwendung. Die Anwesenheit des Gases steigert die Empfindlichkeit noch um das etwa 100fache, denn infolge der Zusammenstöße (Kap. 9) vollzieht sich eine Ionisation des Gases. Zur wichtigen Frage nach der genauen Proportionalität zwischen dem photoelektrischen Strom und der Lichtstärke sind viele Arbeiten ausgeführt worden. Eine solche Proportionalität kann nicht erwartet werden, wenn kein Gas vorhanden ist, da man das Auftreten eines „Sättigungsstromes“ (Bd. IV, 2, erste Auflage) erwarten muß. Elster und Geitel (1913 und 1914) fanden strenge Proportionalität in den weiten Grenzen zwischen 30000 Lux ( $\frac{1}{3}$  Sonnenlichtstärke) und  $2,4 \cdot 10^{-6}$  Lux; ein Lux entspricht einer Kerze (Bd. II) in 1 m Abstand. Bei einer Spannung von 200 Volt ergab eine Belichtung von  $2,4 \cdot 10^{-6}$  Lux einen Strom von  $1,8 \cdot 10^{-12}$  Amp. 1916 gingen sie noch weiter und wiesen die Proportionalität bis zu einer Lichtstärke nach, die für blaue Strahlen  $3 \cdot 10^{-9}$  Erg pro Quadratcentimeter und Sekunde und für orangefarbene Strahlen  $3 \cdot 10^{-7}$  Erg entspricht. Die erste Zahl liegt unterhalb der Empfindlichkeitsgrenze des menschlichen Auges! Kunz und Stebbins (1916) fanden Proportionalität in den Grenzen 1:1300 für ein Photometer, das Rb und Ne enthielt. Zur Messung der photoelektrischen Ströme bedient man sich heute öfters des Saitenelektrometers von Wulf (Bd. IV, 1, zweite Auflage). Die photoelektrische Photometrie hat bei Messungen von Quellen sehr geringer Lichtstärke eine vielfache Anwendung gefunden. Hierher gehören vor allem die phosphoreszierenden Körper, die erstmals nach dieser Methode von F. K. Richtmyer (1909, 1910) untersucht wurden. A. P. Pospjelloff (1914) hat diese Methode bei der Untersuchung des allmählichen Erlöschens der Phosphoreszenz ausgiebig benutzt; etwas vor ihm haben P. Lenard und G. Hauser (1912) die gleiche Untersuchung durchgeführt.

Zum Photometrieren von Photographien haben sich des Apparates von Elster und Geitel E. L. Nichols und E. Merritt (1912), sowie besonders P. P. Koch (1912) und F. Goos (1921) bedient; diese Methode ermöglicht mit Hilfe einer automatisch registrierenden Vorrichtung eine rasche Bestimmung der Verteilung der Lichtstärke in einer Spektrallinie.

H. v. Halban und K. Siedentopf (1922) benutzten die photoelektrische Methode beim Studium der Absorption des Lichtes bei verschiedenen chemischen und physikalisch-chemischen Prozessen. Als besonders interessant erscheint die Anwendung dieser Methode in der Astronomie. P. Guthnik und Prager (1914, 1915) brachten das photoelektrische Photometer im Okular eines Fernrohres (30-cm-Refraktor) an; es wurden Apparate mit K, Na, Cs und Rb benutzt, wobei es sich zeigte, daß die beiden ersteren blauen und violetten Strahlen, die letzteren grünen, blauen und violetten Strahlen gegenüber am empfindlichsten sind. Man erhielt erstaunliche Resultate. Man konnte Veränderungen in der Helligkeit der Sterne messen, die 0,04 der Größe entsprachen. Es wurden viele von bereits bekannten veränderlichen Sternen beobachtet und neue entdeckt ( $\alpha$ -Aurigae,  $\alpha$ -Geminorum,  $\gamma$ -Orionis). Als veränderlich erwies sich die Helligkeit des Mars (abgesehen von der Abhängigkeit von der Phase), wobei eine Amplitude gleich 0,18 Sterngröße gefunden wurde; das Maximum der Intensität entspricht der Lage des Planeten, bei der der am meisten mit Flecken bedeckte Teil der Oberfläche sichtbar ist. Die Lichtstärke konnte bis zu den Sternen neunter Größe gemessen werden. A. F. und F. A. Lindemann (1919) untersuchten die Frage nach den möglichen Anwendungen dieser Methode in der Astronomie, z. B. beim Photometrieren von Kometen und Nebelflecken. Kunz und Stebbins bedienten sich ihrer bei Erforschung des Lichtes der Sonnenkorona während der Sonnenfinsternis am 8. Juni 1918.

Wir müssen noch die neueste Vervollkommnung der photoelektrischen Photometrie, die erstaunliche Resultate ergeben hat, erwähnen; sie begann 1921 dank den Arbeiten von H. Rosenberg und E. Steinke einerseits und Kunz, Pike u. a. andererseits. H. Rosenberg unterwarf den Apparat von Elster und Geitel einer sorgfältigen und allseitigen Untersuchung, indem er die Abhängigkeit des photoelektrischen Stromes von der Stärke des einfallenden Lichtes, von der Wellenlänge und von der Potentialdifferenz  $V$  zwischen dem Metall und der zu ihr parallelen Platte (siehe oben) studierte. Er findet, daß sowohl im Vakuum, als auch bei Anwesenheit eines Edelgases, bei allen Potentialen  $V$ , die sogar dem Entladungspotential nahe kommen, eine genaue Proportionalität zwischen dem reinen photoelektrischen Effekt und der Quantität der zuströmenden Strahlungsenergie besteht; die Genauigkeit erreicht 0,01 Proz. Jedoch ist dieser reine Effekt infolge von verschiedenen Nebenursachen (Ermüdung, Erholung) u. a. Veränderungen unterworfen. H. Rosenberg beschreibt genau die Manipulationen, die es ermöglichen, die schädlichen Erscheinungen auszuschalten. E. Steinke vervollständigte die Resultate von H. Rosenberg, der in der Folge die Methode des Photometrierens selbst noch weiteren, wesentlichen Veränderungen unterworfen hat. Dabei wird der photoelektrische Strom

gar nicht gemessen, sondern eine Nullmethode angewandt. Ohne auf Einzelheiten einzugehen, wollen wir bemerken, daß bei ihm die Genauigkeit der Messungen 0,01 Proz. erreichte, was 0,00063 der Einheit der Sterngröße entspricht.

Eine weitere Entwicklung erfuhr die photoelektrische Methode durch die Arbeiten von Kunz, Pike (1919), Abraham und Bloch (1919), die erstmals Verstärkerröhren anwandten. Auch diese Methode ist von H. Rosenberg bis in die Einzelheiten ausgearbeitet worden; er erreichte eine Verstärkung von 600000. Man bedient sich ihrer im Oesterberg-Observatorium bei Tübingen. Es genügt, wenn wir anführen, daß das Licht des Jupiter einen Strom von  $10^{-4}$  bis  $10^{-5}$  Amp. ergibt.

Ein sehr interessantes Photometer für ultraviolette Strahlen ist von B. Szillard (1924) konstruiert worden. Er benutzt ein Gefäß aus Quarz, in dem sich eine Cadmiumkathode in Argon befindet. Dieses Gefäß ist zusammen mit einem Quadrantenelektrometer auf einem gemeinsamen Stativ aufmontiert. Gemessen wird die Intensität der Strahlen zwischen 3950 und 2950 Å. Eine Quarzlinse konzentriert die Strahlen der Sonne oder einer anderen Quelle auf der Cadmiumoberfläche. Eine Metallhülle schützt den Apparat vor elektrostatischen Einwirkungen. Ein Magniumband (10 cm lang, 2,8 mm breit, 0,15 mm dick, 58 mg schwer), das in einem Abstand von 40 dm verbrennt, ergibt in 20 Sekunden eine Ablenkung des Zeigers im Elektrometer um 10 Skalenteile.

### § 6. Einige experimentelle und theoretische Untersuchungen.

Von der enormen Zahl der experimentellen und theoretischen Untersuchungen, die in den letzten Jahren ausgeführt wurden, wollen wir noch einige besonders interessante betrachten. H. St. Allen fand, daß die photoelektrische Empfindlichkeit des passiven Eisens (Bd. IV, 1, erste Auflage; IV, 2, zweite Auflage) nur einen geringen Teil der Empfindlichkeit des aktiven ausmacht; beide wurden vor dem Versuch sorgfältig getrocknet. Der photoelektrische Effekt kann als Merkmal für die Passivität des Eisens dienen; das von Allen entdeckte Faktum stimmt mit der Hypothese der Bildung einer besonderen Oberflächenschicht im passiven Eisen überein. Miss Seiler fand, daß das Maximum der photoelektrischen Wirkung bei Alkalien folgendermaßen gelegen ist:

	Li	Na	K	Rb	Cs
bei:	4050	4200	4410	4730	5390 Å

Eine Glimmentladung, die auf die Oberfläche der Metalle einwirkt, ruft stets eine Verschiebung des Maximums nach der Seite der größeren Wellenlängen hervor. Elster und Geitel (1920) fanden, daß der photoelektrische Effekt zuweilen nach dem Einstellen der Wirkung der erregenden Strahlen noch kurze Zeit anhalten kann; dies erklärt sich

durch eine gewisse, wenn auch sehr schwache Phosphoreszenz der Teile des Apparates. Hulburt benutzte den photoelektrischen Apparat zur Bestimmung des Reflexionsvermögens von verschiedenen Strahlen im ultraviolettem Gebiet. In Kap. 10, § 8 sind die Versuche von Seitz (1924) erwähnt worden, die der Theorie von A. H. Compton nicht widersprechen: sie sind für den photoelektrischen Effekt von Bedeutung. Der Apparat von Seitz bestand aus einer evakuierten Röhre, in der sich ein Metallzylinder befand; die innere Oberfläche des Zylinders war von einem isolierten Metallnetz umgeben. Durch die Mitte des Zylinders ging senkrecht zu seiner Achse ein Stab, der von außen gedreht werden konnte; an seinem unteren Ende war eine Platte aus Celluloid oder Kohle befestigt, deren eine Seite mit einer durch Kathodenzerstäubung gewonnenen Metallschicht bedeckt war. Röntgenstrahlen gehen längs der Achse der Röhre und treffen auf die Platte; wenn der Stab gedreht wurde, konnten die Strahlen auf die eine oder auf die andere Seite der Platte auftreffen. Die Platte war mit einem empfindlichen Elektrometer verbunden, das ihre Ladung und folglich auch die Menge der ausgesandten Photoelektronen maß. Der Zylinder und das Netz konnten an Erde gelegt oder auf ein bestimmtes negatives Potential gebracht werden, was die Messung der Geschwindigkeit der Photoelektronen ermöglichte. Die Versuche zeigten, daß die Zahl der Photoelektronen, die in Richtung des Strahles ausgesandt werden, größer ist als in der entgegengesetzten Richtung, d. h. wenn die Strahlen auf die mit dem Metall bedeckte Seite der Platte treffen. Es fand sich eine starke Abhängigkeit von der Dicke der Metallschicht und vom Stoff der Platte selbst. Die Asymmetrie trat besonders scharf hervor, wenn die Platte selbst aus Al bestand, wobei die eine Seite mit einer dünnen Kupferschicht bedeckt war. Da die Emission des Al vernachlässigt werden kann, so mußte eine große Ladung erwartet werden, wenn die Strahlen auf die mit Kupfer bedeckte Seite trafen; dies wurde auch durch den Versuch bestätigt.

Eine interessante Untersuchung des photoelektrischen Effekts im Quecksilber und der Einwirkung desselben auf seine Oberflächenspannung (Bd. I) ist von J. G. Popesco (1925) ausgeführt worden. Im ersten Teil seiner Arbeit befaßt sich der Autor mit der Oberflächenspannung des Quecksilbers, ihrer Abhängigkeit von dem umgebenden Gase, sowie mit anderen Fragen, auf die wir hier nicht eingehen. Im Vakuum findet er für die Oberflächenspannung die Größe

$$\alpha_1 = 436 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}} \dots \dots \dots (11)$$

Der photoelektrische Effekt wurde mit Hilfe einer Quecksilberbogenlampe aus Quarz hervorgerufen. Es erwies sich, daß dieser

Effekt eine Verminderung der Oberflächenspannung bis auf eine gewisse Größe  $\alpha_2$  bedingt. Diese Verminderung vergleicht der Autor mit der nach der Theorie von J. I. Fränkel (1917) berechneten. Diese Theorie sowie auch viele andere (I. Langmuir, Harkins) nehmen an, daß auf der Oberfläche des Metalls eine elektrische Doppelschicht vorhanden ist, wobei nach außen die negative Seite sich befindet, die von den um die Atome kreisenden Elektronen gebildet wird. J. I. Fränkel leitet unter anderem folgende Formeln ab. Die Oberflächenspannung  $\alpha$  (Energie der Oberflächeneinheit) beträgt

$$\alpha = \frac{\pi}{20} (ken)^2 r^3 \dots \dots \dots (11 a)$$

wo  $k$  die Anzahl der Elektronen in der äußeren Elektronenschale des Atoms,  $e$  die Ladung des Elektrons,  $n$  die Anzahl der Atome in einem Kubikzentimeter der Oberflächenschicht und  $r$  den Radius des Atoms bezeichnen. Die Ladung  $\eta$  der Oberflächeneinheit bestimmt sich nach der Formel

$$\eta = \frac{1}{4} kenr \dots \dots \dots (11 b)$$

Setzt man  $kenr$  aus (11 b) in (11 a) ein, so erhält man

$$\alpha = \frac{4}{5} \pi r \eta^2 \dots \dots \dots (11 c)$$

Es mögen sich  $\alpha_1$  und  $\eta_1$  auf das Quecksilber im Vakuum beziehen; setzt man für Quecksilber

$$r = 1,4 \cdot 10^{-8} \dots \dots \dots (11 d)$$

ein, so hat man

$$\alpha_1 = 3,517 \cdot 10^{-8} \eta_1^2 \dots \dots \dots (12)$$

Bezeichnen wir mit  $\alpha_2$  und  $\eta_2$  dieselben Größen für die Oberfläche des Quecksilbers, die dem photoelektrischen Effekt unterworfen wurde. Dann ist

$$\alpha_2 = 3,517 \cdot 10^{-8} \eta_2^2 \dots \dots \dots (12 a)$$

Die Elektrizitätsmenge  $q$ , die von der Oberflächeneinheit während der Einwirkung der Strahlen ausgeht, beträgt

$$q = \eta_1 - \eta_2 \dots \dots \dots (12 b)$$

Nimmt man  $\eta_1$  und  $\eta_2$  aus (12) und (12 a) und setzt sie in (12 b) ein, so erhält man

$$q = 10^4 \left( \sqrt{\frac{\alpha_1}{3,517}} - \sqrt{\frac{\alpha_2}{3,517}} \right) \dots \dots \dots (12 c)$$

und daraus

$$\alpha_2 = 3,517 \left( \sqrt{\frac{\alpha_1}{3,517}} - \frac{q}{10^4} \right)^2 \dots \dots \dots (13)$$

Die Größe  $q$  wird experimentell gefunden und es kann daher die Oberflächenspannung  $\alpha_2$  nach der photoelektrischen Einwirkung errechnet werden.

Die Einwirkung der Strahlen auf die Quecksilberoberfläche dauerte 15 Minuten; aus den Abmessungen der Quecksilberoberfläche (etwa 10 qcm) und anderen Daten der Apparatur konnte man berechnen, daß

$$q = 13,500 V \dots \dots \dots (13 a)$$

beträgt, wo  $q$  in CGS el.-st. Einh. ausgedrückt ist und  $V$  das in Volt gemessene Potential der Quadranten des Elektrometers nach einer Bestrahlung von 10 Sekunden bedeutet. Die nach Formel (13) berechneten und die unmittelbar gemessenen Werte von  $\alpha_2$  sind in folgender Tabelle zusammengesetzt, wo in der ersten Spalte die an das Quecksilber gelegten Beschleunigungspotentiale  $V'$  in Volt angegeben sind.

$V'$ Volt	$V$ Volt (10 sec)	$q \cdot 10^{-4}$ el.-st. Einh. (qcm, 15')	$\alpha_2$ beob. Dyn/qcm	$(\alpha_1 - \alpha_2)$ beob.	$(\alpha_1 - \alpha_2)$ ber.
2	0,111	0,15	426	10	12
3	0,141	0,19	423	13	15
4	0,161	0,22	422	14	17
5	0,173	0,24	419	17	19
7	0,208	0,27	418	18	21
20	0,310	0,42	406	30	33

Für  $\alpha_1$  ist überall die Zahl (11), d. h. 436 gesetzt, so daß die Zahlen der fünften Spalte der Differenz zwischen 436 und den Zahlen der vierten Spalte gleich sind. Die Zahlen der letzten Spalte sind die Differenzen zwischen 436 und denjenigen Werten von  $\alpha_2$ , die nach der aus der Theorie von J. I. Fränkel resultierenden Formel (13) gefunden wurden. Die Übereinstimmung ist eine sehr gute. Alle berechneten  $\alpha_1 - \alpha_2$  sind etwas größer als die experimentell ermittelten, was sich leicht durch die Unzuverlässigkeit der Zahl (11d) erklärt, die für den Radius  $r$  des Quecksilberatoms angenommen wurde. J. G. Popesco betrachtet auch die Theorien von I. Langmuir und Harkins, sowie ihr Verhältnis zur Theorie von J. I. Fränkel. Der Autor hat ferner die Anfangsgeschwindigkeit der Photoelektronen berechnet, wobei es sich zeigte, daß diese mit der Oberflächenspannung zugleich abnimmt.

A. F. Joffe hat zusammen mit N. J. Dobronrawoff einen Versuch ausgeführt, in dem eine wesentliche Rolle der photoelektrische Effekt spielt, der durch Röntgenstrahlen auf der Oberfläche eines Körnchens hervorgerufen wird; dieser Versuch spricht zugunsten der Quantentheorie des Lichtes. Bis jetzt ist nur eine kurze Notiz über diesen

Versuch veröffentlicht. Daher zitieren wir wörtlich das in dieser Notiz Gesagte (1924):

„In einer kleinen Röntgenröhre aus Ebonit werden einzelne Röntgenimpulse erzeugt. Als Antikathode der Röhre dient ein dünnes Aluminiumblättchen, als Kathode [ein Zinkdraht, von dessen Spitze, die mit einem Bogenlicht bestrahlt wird, sich von Zeit zu Zeit Elektronen losreißen. Über der Antikathode hängt in einem Kondensator, dessen eine Platte als Antikathode dient, ein geladenes Wismutkörnchen. Die Änderung der Ladung im Körnchen, die durch das Herausreißen eines Elektrons seitens des Röntgenimpulses hervorgerufen wird, stört das Gleichgewicht, und das Körnchen, das durch ein Mikroskop beobachtet wird, wird dem Gesichtsfeld entrückt. Von der Oberfläche der Antikathode ist das Körnchen unter einem körperlichen Winkel von  $10^{-6}$  zu sehen. Breitet sich das Licht wellenförmig aus, so müssen zumindest  $10^6$  Impulse stattgefunden haben, damit das Elektron ein ganzes Energiequantum aufspeichern [konnte. Sind die Impulse ausreichend selten, so kann eine solche Aufspeicherung niemals stattfinden. Dagegen gibt die korpuskulare Theorie eine völlig bestimmte Wahrscheinlichkeit für die Loslösung eines Elektrons durch einen einzelnen Impuls. Im Versuch wurde eine Loslösung etwa einmal in 30 Minuten beobachtet. Dieser Versuch zeigt, daß die Energie der Röntgenstrahlen sich durch einzelne gerichtete Impulse ausbreitet.“ Am Ende der Abhandlung zeigt A. F. Joffe, daß sein Versuch der neuen Theorie von Bohr, Kramers und Slater (Kap. 10, § 4) nicht widerspricht. Wir sahen jedoch, daß die Versuche von W. Bothe und H. Geiger (Kap. 10, § 8) Bohr bewogen haben, sich von dieser Theorie loszusagen; daher spricht der Versuch von A. F. Joffe ausschließlich zugunsten der Quantentheorie der Strahlung.

A. G. Shenstone (1921) leitete einen elektrischen Strom durch eine im Vakuum befindliche dünne Platte aus gegossenem Wismut, auf der die Strahlen einer Quecksilberlampe den photoelektrischen Effekt hervorriefen. Es zeigte sich, daß der Effekt bei einem Strom von 0,5 bis 2 Amp. stark zunahm. Diese Zunahme setzte bei einer bestimmten Stromstärke ziemlich scharf ein und vergrößerte sich dann mit der Stromstärke. Wurde letztere größer als 2 Amp., so begann die Erscheinung veränderlich zu werden und wechselte bei Wiederholung des Versuches ihren Charakter. Konstantere Wirkungen zeigen sich auf dünnen Platten, die der Autor durch Kathodenzerstäubung erzeugte; eine gleiche, wenn auch etwas schwächere Wirkung des Stromes beobachtete er auch auf anderen Platten. In einem Referat über diese Arbeit bemerkt P. Pringsheim, daß die Erscheinung eine Folge der Erwärmung der Platte durch den Strom, die eine Aussonderung der okkludierten Gase bewirkt, sein kann. Auf die gleiche mögliche Erklärung wiesen auch W. Gerlach und F. Horton (1921); letzterer glaubt, daß das ausgeschiedene Gas

durch Stöße seitens der Photoelektronen ionisiert wird, oder daß in seinen Molekülen ein Resonanzleuchten (Kap. 9) hervorgerufen wird, das auf der Platte das Erscheinen von neuen Photoelektronen bewirkt. In seiner Erwiderung (1921) lehnt A. G. Shenstone diese Erklärung ab, denn eine Erwärmung der Platte ohne Strom ruft die beobachtete Erscheinung nicht hervor; letztere wird auch bei solchen Spannungen im Apparat nachgewiesen, die weit unter dem Ionisationspotential stehen. Außerdem ändert sich die photoelektrische Wirkung, wie das nach der Hortonschen Erklärung zu erwarten wäre, auf der Anodenplatte desselben Apparates nicht. Im Jahre 1923 erschien eine neue Arbeit von A. G. Shenstone, die eine Fortsetzung der ersten bildet. Er findet, daß eine aus Wismutkristall geschnittene Platte dieselben Erscheinungen zeigt, wie die aus Wismut gegossene. Die Erwärmung durch den Strom spielt keine wesentliche Rolle, denn beim Stromdurchgang, der die Platte um  $5^{\circ}$  erwärmt, wächst die Zahl der Photoelektronen um 16 Proz., während eine unmittelbare Erwärmung um  $35^{\circ}$  eine Vergrößerung hervorruft, die 2 Proz. nicht übersteigt. Eine dünne Kupferplatte verhält sich anders: bei schwachem Strom haben wir eine Zunahme des photoelektrischen Effektes, bei stärkerem eine augenscheinliche Verminderung. Macht man darauf die Platte stromlos, so verlaufen diese Erscheinungen in umgekehrter Richtung. Eine dünne Kupferschicht, die durch Destillation auf Glas erhalten wird, verhält sich wie eine dicke Platte. Kühlt man sie mit Wasser, um einer Erwärmung durch den Strom vorzubeugen, so wächst die Zahl der Photoelektronen ununterbrochen mit Zunahme der Stromstärke; eine Verminderung findet nicht statt. Gold zeigt dieselben Erscheinungen wie Kupfer, während Ni und Ag dem Bi ähnlicher sind. Der Autor gibt für die von ihm beobachtete sonderbare Erscheinung keine Erklärung, bleibt aber dabei, daß die Erwärmung und die Veränderung der Menge des okkludierten Gases keine Rolle spielen.

Die photoelektrischen Erscheinungen in Gasen betrachten wir hier nicht, denn sie hängen zu eng mit der Erscheinung der Photolumineszenz zusammen, der das Kap. 12 gewidmet sein wird.

Wir wenden uns zu einer kurzen Betrachtung einiger Arbeiten bezüglich der Theorie der photoelektrischen Erscheinungen. Von diesen hat eine ganze Reihe nur noch historisches Interesse. Hierher gehören die Theorien von P. Lenard (1902) und J. J. Thomson (1910), die von dem Gedanken ausgehen, daß die Lichtenergie auf die eine oder andere Weise die Elektronen aus dem Zusammenhang mit dem Atom befreit; sie kann auch einen gewissen Einfluß auf die kinetische Energie der Photoelektronen ausüben, doch wird nicht angenommen, daß die ganze Energie dieser Elektronen auf Kosten der Strahlungsenergie entsteht. Eine besondere Theorie hat A. Sommerfeld (1911) allein und zusammen mit Debye (1913) ausführlich entwickelt. Sie nehmen an, daß



die Energie der Photoelektronen auf Kosten der Strahlungsenergie entsteht, die vor allem eine Resonanzbewegung der Elektronen bewirkt; diese wird während einer gewissen „Akkumulationszeit“ aufgespeichert, worauf das Elektron, das eine bestimmte, der Frequenz der Lichtschwingungen proportionale Energie erlangt hat, frei wird. Für die Akkumulationszeit  $\tau$  findet Sommerfeld den Ausdruck

$$\tau = \frac{4}{a} \sqrt{m h \nu} \dots \dots \dots (14)$$

wo  $a$  die Amplitude,  $\nu$  die Frequenz der Lichtschwingungen,  $m$  die Masse des Elektrons und  $h$  die Plancksche Konstante bedeuten. Für die Bewegungsenergie des Photoelektrons erhält man einen Ausdruck, der anzeigt, daß diese Theorie sich eher auf den selektiven, als auf den normalen Prozeß bezieht. Wir halten uns nicht mit den schwerwiegenden Erwierungen auf, die man gegen diese Theorie aufstellen kann.

F. A. Lindemann hat seine in § 4 angeführte Formel (10a) 1911 abgeleitet, wobei er von Vorstellungen ausging, die an die Theorie von Bohr (1913) erinnern. Er nimmt an, daß um das Atom auf Kreisbahnen Elektronen kreisen, die sich von ihm getrennt haben und deren Zahl der Valenz des Elementes gleich ist; sie befinden sich vom Atom in einem Abstand  $r$ , den Lindemann gleich der Hälfte der Entfernung zwischen je zwei Atomen annimmt. Unter Einwirkung der einfallenden Strahlen werden die Kreisbahnen zu elliptischen, und endlich entweicht das Elektron der Aktionskugel des Atoms; dies muß geschehen, wenn wir

$$v^2 = 2 m : r$$

haben, wo  $v$  die Geschwindigkeit und  $m$  die Masse des Elektrons bedeuten. Einfache Überlegungen führen zu der Formel (10a), d. h. zu

$$\lambda = 65,3 \sqrt{\frac{a}{n}} \dots \dots \dots (15)$$

wo  $a$  das Atomvolumen des Elementes (Atomgewicht, dividiert durch die Dichte),  $n$  seine Valenz bedeuten und  $\lambda$  in  $\mu\mu$  ausgedrückt ist. F. Gross (1921) findet, daß die Formel (15) gute Resultate ergibt, wenn man die erwähnte Bedeutung des Buchstaben  $n$  außer acht läßt und ganze Zahlen für  $n$  einsetzt. So z. B. für Na die Zahlen  $n = 1$  und  $n = 2$ , für Cs  $n = 1$  und  $n = 5$ . Die damit erhaltenen Größen  $\lambda$  entsprechen dem Resonanzmaximum beim selektiven photoelektrischen Effekt. Wir verweilen nicht bei der Theorie von P. S. Epstein (1916), der die Übergangsbedingungen der kreisförmigen und elliptischen Bahnen der Elektronen (Bohr-Sommerfeld) in hyperbolische betrachtet, bei denen die Elektronen sich aus dem Bestand des Atoms entfernen; diese Theorie bezieht sich nur auf das Wasserstoffatom. F. Kirchner (1924) behauptet,

daß die rote Grenze  $\lambda_0$ , die gleich  $c:\nu_0$  ist, erhalten wird, wenn man  $h\nu_0$  gleich dem Resonanzpotential (Kap. 9) und die Wellenlänge  $\lambda_s$  des maximalen Selektiveffektes, wenn man  $h\nu_s$  gleich der Differenz zwischen dem Ionisations- und dem Resonanzpotential annimmt. Er geht von dem Gedanken aus, daß Atome, die sich an der Oberfläche des Metalls befinden, mit dem kristallinen Netz nur schwach oder gar nicht zusammenhängen. C. E. M. Jauncey (1924) geht von dem empirisch festgestellten Faktum aus, daß der atomare Absorptionskoeffizient der Röntgenstrahlen von der Wellenlänge  $\lambda$  gleich  $kZ^4\lambda^3$  ist, wo  $Z$  die Ordnungszahl des Elementes und  $k$  eine von der Absorptionsgrenze abhängige Konstante bedeuten. Nimmt man an, daß bei einer solchen Absorption die primäre Wirkung im Hervorrufen von Photoelektronen besteht, so muß der Absorptionskoeffizient proportional sein dem Quadrat der Energie des Elektrons in der  $K$ -Schale, aus der nach L. de Broglie die Mehrzahl der Photoelektronen stammt; die Energie in der  $K$ -Schale ist ihrerseits annähernd proportional  $Z^2$ . Die gleiche Überlegung wendet der Autor auch auf andere Elektronenschalen an ( $L, M$  usw.) und kommt zum Schluß, daß die Wahrscheinlichkeit für das Herausreißen des Photoelektrons aus dem Atom proportional  $\lambda^3$  und dem Quadrat der Energie des Elektrons in der betreffenden Schale sei.

W. Bothe hat in einer Reihe von Abhandlungen (1923 bis 1925) eine besondere Theorie des normalen photoelektrischen Effektes entwickelt. Er betrachtet ein Atom, das aus einem Kern und einem Elektron besteht, und wendet die Gesetze von der Erhaltung der Energie, der Bewegungsgröße und des Momentes der Bewegungsgröße (bei rotierender Bewegung) auf den Fall eines Zusammenstoßes zwischen einem Quantum und einem Elektron an. Es zeigt sich, daß auf das Elektron fast die gesamte Energie übergeht, während sich der Impuls auf das Elektron und den Kern verteilt. In weiteren Arbeiten führt er den Begriff der „Quantenmoleküle“ ein, die aus zwei, drei usw. Quanten bestehen und die sich zwar zusammenbewegen, jedoch durch keinerlei Kräfte zusammengehalten werden, so daß die Arbeit der „Dissoziation“ eines solchen Moleküls gleich Null ist. Ein derartiges Molekül entsteht, wenn das Quantum einem erregten (Kap. 9) Atom begegnet und in diesem die Emission eines gleichen Quantums bewirkt, das sich dann mit der gleichen Geschwindigkeit und in derselben Richtung bewegt wie das erste. Auf gleiche Weise kann auch ein dreifaches Quantum usw. entstehen. Der Autor kommt zum Schluß, daß der Compton-Effekt (Kap. 10) bei einem elastischen Stoß zwischen einem Quantum und einem Elektron, der photoelektrische Effekt dagegen bei einem Stoß zweiter Art (Kap. 9) auftritt.

W. W. Basilewicz (1925) betrachtete theoretisch die Frage nach dem photoelektrischen Effekt, den man beim Einfall von Strahlen auf die Oberfläche eines Stoffes erhält, der sich als ganz dünne Schicht auf

einer dicken Metallplatte  $B$  aus einem anderen Stoff befindet. In diesem Falle haben wir es mit drei Elektronenströmen zu tun, und zwar: 1. mit einem Strom aus der Schicht  $A$ , der durch das in dieser Schicht absorbierte Licht hervorgerufen wird; 2. mit dem Strom, der auf gleiche Weise in der Platte  $B$  entsteht; 3. mit dem Strom aus der Schicht  $A$ , hervorgerufen durch das von der Oberfläche des Körpers  $B$  reflektierte Licht. Unter Benutzung der üblichen Formel für die Lichtabsorption erhält der Autor einen ziemlich komplizierten Ausdruck für den vollen Strom der Photoelektronen. Der Ausdruck zeigt, daß man bei einer bestimmten Dicke der Schicht das Maximum dieses Stromes erhalten kann. Der Autor vergleicht seine theoretischen Ableitungen mit den Resultaten der Versuche, die er (1922) zur Bestimmung der Abhängigkeit des photoelektrischen Effektes von der Dicke einer auf eine vernickelte Scheibe aufgetragenen Farbschicht ausgeführt hat. Es erwies sich, daß die theoretische Abhängigkeit mit der auf experimentellem Wege gefundenen zufriedenstellend übereinstimmt.

In Bd. IV, 2 (erste Auflage), Kap. 14 ist die Erscheinung der Emission von Elektronen durch heiße Körper betrachtet und die von O. W. Richardson aufgestellte Theorie dieser Erscheinung erwähnt worden. Unwillkürlich drängt sich der Gedanke einer nahen Verwandtschaft zwischen den beiden Erscheinungen auf: der photoelektrischen und der kalorischen Emission von Elektronen. Diesen Gedanken hat O. W. Richardson in einer Reihe von Abhandlungen (1912 bis 1914) entwickelt. Unter anderem hat er folgende Formel abgeleitet, in der Annahme, daß in den einfallenden Strahlen die Energie nach dem Gesetz von W. Wien (Bd. II) verteilt ist. Es sei  $z$  die Zahl der Elektronen, die von der Flächeneinheit unter Einwirkung der Einheit der Strahlungsenergie von der Frequenz  $\nu$  ausgesandt wird; dann ist

$$z = \frac{b}{\nu^2} \left( 1 - \frac{\nu_0}{\nu} \right) \dots \dots \dots (16)$$

wo  $\nu_0$  die Frequenz des wirksamen Grenzstrahles und  $b$  eine von der Art des Stoffes abhängige Konstante bedeuten. Ersetzt man das Gesetz von Wien durch die Formel von Planck, so erhält man einen etwas komplizierteren Ausdruck. Auf Einzelheiten gehen wir nicht ein, denn ein Vergleich der Formel (16) mit den Versuchen, die von W. Wilson, S. Werner sowie von O. W. Richardson zusammen mit Rogers und K. T. Compton ausgeführt wurden, hat keine befriedigenden Resultate ergeben. Indessen muß der Gedanke eines Zusammenhangs zwischen den erwähnten Erscheinungen dennoch richtig sein. Bestätigt wird dies durch A. Becker (1919), der auf Grund von experimentellem Material nachwies, daß die relative Verteilung der Geschwindigkeiten der Photo-

elektronen, die aus Platin, beleuchtet mit Strahlen eines absolut schwarzen Körpers (Bd. II), ausfliegen, die gleiche ist wie die der Elektronen, die von heißen Körpern ausgesandt werden. Auf dieser Tatsache fußend, hat R. Suhrmann (1925) die von O. W. Richardson für die kalorische Emission abgeleitete Formel, ohne sie zu ändern, auf die Photoelektronen angewandt, d. h. er setzte

$$i = MT^2 e^{-\frac{n}{T}} \dots \dots \dots (17)$$

Hier ist  $i$  die Zahl der Elektronen, die in einer Sekunde von einem Metall ausgesandt werden, auf dessen Oberfläche die Strahlen von 1 qcm Oberfläche eines schwarzen Körpers von der Temperatur  $T$  auffallen;  $M$  und  $n$  sind zwei Konstanten, die vom bestrahlten Metall und von seinem Zustand (Gasbeladung) abhängen. Die Arbeit  $P$ , die beim Loslösen der Elektronen aus dem Metall bei  $T = 0$  aufgewandt wird, bestimmt sich aus der Richardsonschen Formel

$$P = \frac{nk}{e} = n \cdot 862 \cdot 10^{-4} \text{ Volt} \dots \dots \dots (18)$$

wo  $k$  die Boltzmannsche Konstante (Gaskonstante, dividiert durch die Avogadrozahl) und  $e$  die Ladung des Elektrons bedeuten. Formel (17) liefert

$$\lg i - 2 \lg T = -\frac{1}{T} n \lg e + \lg M \dots \dots \dots (19)$$

Dies zeigt, daß man eine gerade Linie erhalten muß, wenn man als Abszisse die Größe  $1:T$  und als Ordinate die Größe  $\lg i - 2 \lg T$  aufträgt; die Richtung der Geraden ermöglicht die Bestimmung der für den betreffenden Stoff charakteristischen Konstanten  $M$  und  $n$  und darauf der Arbeit  $P$ , sowie der Wellenlänge  $\lambda_0$  des äußersten aktiven Strahles. R. Suhrmann hat sehr sorgfältige Messungen an dünnen (0,01 mm) Platten aus Pt, Au und Ag ausgeführt. Es zeigte sich, daß man nach der beschriebenen Methode tatsächlich eine sehr genaue Gerade erhält, die die Berechnung von  $P$  und  $\lambda_0$  oder von dem entsprechenden  $\nu_0 = c:\lambda_0$ , wo  $c$  die Lichtgeschwindigkeit ist, ermöglicht. Es erwies sich, daß stets  $\nu_0 > \nu'$  ist, wo  $\nu'$  durch die Grenze bei Zimmertemperatur bestimmt wird. In folgender Tabelle sind die Endresultate angeführt:

	$M$	$n$	$P$ (in Volt)	$\lambda_0$ (in Å)	$\nu_0$
Pt . . .	$1,34 \cdot 10^{-9}$	53 610	4,62	2675	$112,1 \cdot 10^{13}$
Au . . .	$1,67 \cdot 10^{-9}$	54 700	4,715	2622	$114,5 \cdot 10^{13}$
Ag . . .	$4,88 \cdot 10^{-9}$	49 935	4,30	2875	$104,4 \cdot 10^{13}$

Die Zahlen  $n$  werden nach dem Entfernen der adsorbierten Gasschicht kleiner, wachsen aber dann beim Entweichen des okkludierten Gases bis zu ihren Grenzwerten, die in der Tabelle angeführt sind. Die Größe  $M$  hängt wenig von der äußeren Gasschicht ab, nimmt aber beim Entfernen des okkludierten Gases bedeutend ab.

R. Suhrmann hat schon früher (1923) gezeigt, daß auch bei der kalorischen Emission der Elektronen die Zahl  $M$  von diesem Gas stark abhängig ist.

**§ 7. Die photoelektrische Leitfähigkeit.** In Bd. IV, 2 (beide Auflagen), Kap. 10, § 11 ist die Frage nach dem Einfluß der Strahlungsenergie auf die elektrische Leitfähigkeit von verschiedenen Stoffen betrachtet worden, zuerst von Selen und darauf von einer Reihe anderer Körper. Die Literatur ist bis etwa 1910 angeführt. Seitdem ist eine enorme Zahl von Arbeiten über photoelektrische Leitfähigkeit, die man an den verschiedensten Stoffen beobachtet hat, erschienen. Die Hauptrolle spielen hier die zahlreichen Untersuchungen, die seit 1920 von B. Gudden und R. Pohl ausgeführt wurden und die am meisten zur Klärung dieser Erscheinung beigetragen haben; heute bezeichnet man letztere meist als inneren photoelektrischen Effekt, zum Unterschied von dem äußeren Effekt, der in der dünnen Oberflächenschicht der Körper auftritt und dem die § 1 bis 6 dieses Kapitels gewidmet waren. Eine solche Bezeichnung beruht auf folgenden Überlegungen. Die Mehrzahl der neuen Untersuchungen bezieht sich auf Kristalle, die für die wirkenden Strahlen durchsichtig sind und allgemein eine sehr geringe elektrische Leitfähigkeit besitzen. Diese Strahlen entreißen Elektronen den Atomen, die das Raumgitter des betreffenden Kristalls bilden. Die befreiten Elektronen können dem angelegten elektrischen Feld folgen und darauf beruht das Wesen der von dem Körper erworbenen elektrischen Leitfähigkeit. Jedoch hängen mit diesem relativ einfachen primären Vorgang zweifellos noch andere zusammen, die gewissermaßen den ersten überlagern und ihn öfters sozusagen mehr oder weniger maskieren. Völlige Klarheit hat man nach der Meinung von P. Pringsheim (1922) noch nicht erlangt.

Indem wir vorläufig die Arbeiten der anderen Forscher zurückstellen, wenden wir uns unmittelbar zu den Arbeiten von B. Gudden und R. Pohl; über die ersten Arbeiten hat R. Pohl auf dem Kongreß der Naturforscher in Nauheim (September 1920) berichtet. Vor allem haben die erwähnten Forscher das kristallinische Sidotpulver (Bd. II), das aus ZnS mit einer Beimischung von Cu, Ur oder Mn besteht und sehr stark fluoresziert, untersucht (1920); beleuchtet wurde dies Pulver mit einer Quecksilberlampe. Ohne Bestrahlung war die Leitfähigkeit (bei einer Spannung von 500 Volt) äußerst klein; bei Bestrahlung nahm sie

mindestens um das 100fache zu; für verschiedene Pulversorten (Beimengung, Zubereitungsart) wurden sehr ungleiche Vergrößerungen erhalten. Die Untersuchung der Wirkung von monochromatischen Strahlen ergab folgendes Resultat: Bei niedrigen Spannungen des elektrischen Feldes (etwa 1000 Volt/cm) hat die Erscheinung allgemein denselben Charakter, wie der äußere photoelektrische Effekt, d. h. die Einwirkung der Strahlen nimmt mit Abnahme der Wellenlänge gleichmäßig zu; bei hohen Spannungen jedoch, von der Ordnung  $10^4$  Volt/cm, überlagert den normalen Effekt noch ein anderer, der selektive, wobei die Lage des Maximums des letzteren von der Art der Beimengung abhängt; je größer die Spannung, desto schärfer tritt dieses Maximum, das bei  $\lambda = 4000 \text{ \AA}$  liegt, hervor. Darauf wurden die natürlichen Kristalle der Zinksulfide (Zinkblende), der Cadmium- und Quecksilbersulfide untersucht. Aus den Kristallen wurden rechteckige Parallelepipede ausgeschnitten, die zwischen Messingplatten einer Bestrahlung von der Seite ausgesetzt wurden. Bei hohen Spannungen zeigten alle Kristalle den selektiven Effekt; der äußerste wirkende Strahl auf der Seite der großen Wellenlängen fällt mit der Grenze der Absorptionsbande zusammen.

P. Lenard (1917) hat gezeigt, daß ein beleuchteter phosphoreszierender Stoff, auf den einige Zeit nach Einstellen der Beleuchtung rote Strahlen auftreffen, im ersten Moment eine kurze Verstärkung des Leuchtens (Lenard nennt es „Ausleuchten“) zeigt, die dann sehr schnell völlig verschwindet. Gudden und Pohl fanden ( $\text{ZnS} + \text{Mn}$ ), daß das Ausleuchten eine kurze Zunahme der Leitfähigkeit mit sich bringt, die um so größer ist, je länger die erste Bestrahlung des Sulfids gedauert hat. Für einen anderen phosphoreszierenden Stoff, der Ca, Bi und Na enthielt, fanden sie zwei Maxima des inneren selektiven Effektes (bei 3200 und 4500  $\text{\AA}$ ), die ganz genau mit den beiden Maximas der Phosphoreszenz zusammenfielen.

In demselben Jahre 1920 begannen Gudden und Pohl die Erforschung der elektrischen Leitfähigkeit des Diamanten. Für einen reinen Diamanten erwies es sich, daß eine Beleuchtung mit Strahlen von  $\lambda < 6500 \text{ \AA}$  elektrische Leitfähigkeit hervorruft, die mit Abnahme von  $\lambda$  bis zu 2500  $\text{\AA}$  gleichmäßig wächst. Sie verschwindet, wenn die Beleuchtung eingestellt wird. Längere Bestrahlung ruft irgendwelche innere Veränderungen hervor, daher haben die Autoren jede Beleuchtung nur eine Sekunde dauern lassen, wonach der Diamant mit Hilfe von roten Strahlen in den ursprünglichen Zustand zurückgeführt wurde; auch hier wurde eine kurze Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit beobachtet. Es sei  $i$  die Menge der Strahlungsenergie, die in einer Sekunde auf den Diamanten auftrifft, in  $10^{-10}$  Kalorien ausgedrückt. Ferner bezeichne  $E$  in  $10^{-10}$  Coulomb die Elektrizitätsmenge, die in einer Sekunde durch den

Diamanten bei einer Spannung von 16 000 Volt/cm hindurchgeht. Für verschiedene  $\lambda$  wurden folgende Zahlen erhalten:

$\lambda$ Å	$E/t$	$\lambda$ Å	$E/t$
2540	0,0136	3650	0,0053
3000	0,0095	4360	0,0021
3133	0,0084		

Zwei andere Diamanten waren nicht ganz rein und ergaben eine Absorptionsbande, beginnend bei 3000 Å. Gerade an dieser Stelle nahm auch die elektrische Leitfähigkeit fast bis auf Null ab; es ist klar, daß die von der Beimengung absorbierten Strahlen im Gitter des Diamanten selbst keinen inneren photoelektrischen Effekt hervorrufen konnten. Im Jahre 1921 haben Gudden und Pohl nochmals ZnS mit einer Cu-Beimengung untersucht und fanden, daß das Hervorrufen der Phosphoreszenz und der Leitfähigkeit durch Strahlen von verschiedenen Wellenlängen völlig parallel zueinander verlaufen. Sie weisen auf drei mögliche Ursachen für das Entstehen der photoelektrischen Leitfähigkeit: 1. Elektronen, die ohne Lichtausstrahlung von einem Energieniveau auf ein anderes übergehen, verschieben sich unter Einwirkung des Feldes in einer bestimmten Richtung. 2. Dasselbe kann erfolgen, wenn die Elektronen in die Normallagen zurückkehren, wobei Phosphoreszenzlicht ausgesandt wird. 3. Das Entstehen von irgendwelchen leitenden Strecken im Innern des Versuchsstoffes. Ferner zeigte es sich, daß die Leitfähigkeit der Zinksulfide um so größer wird, je durchsichtiger sie sind; fremde, färbende Beimengungen drücken den Effekt bedeutend herab oder vernichten ihn ganz. Er hängt nicht davon ab, ob die Strahlen senkrecht oder parallel zu den Kraftlinien des Feldes hindurchgehen. Selektive Maxima machen sich in ganzen Kristallen bereits bei schwachen Feldern bemerkbar; Pulver verlangen ein starkes Feld. In der nächsten Arbeit (1921) untersuchten Gudden und Pohl eine ZnS-Platte bei verschiedenen  $\lambda$  in Abhängigkeit von der Belichtungsdauer  $t$ , der Feldspannung und der Lichtstärke. Die Platte wurde mit einer Batterie, einem Kondensator und einem Galvanometer verbunden. Die Ladung, die sich während der Belichtungszeit auf einer der Kondensatorplatten ansammelte, wurde durch ein Galvanometer entladen, dessen Ablenkung  $J$  gemessen wurde. Es zeigt sich, daß die Abhängigkeit der Größe  $J$  von  $t$  sich durch die Formel

$$J = J_p t + J_s t^2 \dots \dots \dots (20)$$

ausdrückt.

Die Autoren bezeichnen  $J_p$  als primären und  $J_s$  als sekundären Strom.  $J_p$  strebt bei Zunahme der Spannung einem gewissen Grenzwert

zu, während  $J_s$ , von 800 Volt an, ununterbrochen wächst. Ferner ist  $J_p$  streng proportional der Stärke des erregenden Lichtes;  $J_s$  wächst schneller als die Lichtstärke. Im Dunkeln sinkt der Widerstand der Platte von mehr als  $10^{15}$  Ohm bei 800 Volt auf  $10^{14}$  Ohm bei 20 000 Volt/cm. Die Autoren glauben, daß man es, wie in diesem Falle, so auch beim Entstehen des sekundären Stromes  $J_s$ , mit einer elektrolytischen Erscheinung zu tun hat, während der Strom  $J_p$  von Elektronen gebildet wird, die durch die Strahlungsenergie befreit wurden. Belichtet man nur einen schmalen Streifen des Kristalls, so entsteht dennoch ein Strom, und zwar gleichgültig, ob der beleuchtete Streifen an der Anode oder an der Kathode liegt. Daraus folgt, daß die befreiten Elektronen auch durch den nicht beleuchteten Teil des Kristalls gehen; die Stromstärke ist proportional der Dicke des beleuchteten Streifens. Bei längerer Belichtung bilden sich im Kristall positive Ladungen, die nach Einstellen der Beleuchtung Ströme in entgegengesetzter Richtung ergeben können.

1922 haben Gudden und Pohl von neuem den Diamant untersucht, beginnend mit sichtbaren Strahlen und bis zu  $\lambda = 2000 \text{ \AA}$ ; bei  $2260 \text{ \AA}$  beginnt die Absorptionsbande. Es erwies sich, daß die photoelektrische Leitfähigkeit bis zu  $2300 \text{ \AA}$  gleichmäßig zunimmt; hier befindet sich ein scharf ausgeprägtes Maximum, worauf der Effekt rasch fast bis auf Null sinkt. Bezieht man die Wirkung auf gleiche Mengen absorbiertener Strahlungsenergie, so erhält man ungefähr eine lineare Verminderung dieser Wirkung bei Annäherung an die Absorptionsbande. Ferner bestimmten die Autoren (bei zunehmenden Feldern) den Grenzwert des Stromes  $J_p$ , siehe (20), für den Diamant, für ZnS und für Zinnober. Dabei zeigte es sich, daß auf jedes befreite Elektron gerade ein Quantum absorbierten Lichtes entfällt. Dies bezieht sich auf das ganze Gebiet des Spektrums bis zur roten Grenze der optischen Absorptionsbande, wo die Empfindlichkeit rasch bis auf Null sinkt. Nachdem sie 25 verschiedene Elemente und Verbindungen untersucht hatten, erhielten die Autoren noch ein interessantes Resultat. Es möge  $n$  der Brechungsexponent eines gegebenen Stoffes für rote Strahlen sein. Es zeigte sich, daß bei  $n > 1,5$  eine um so geringere Spannung den Grenzwert von  $J_p$  liefert, je größer  $n$  ist. Bei  $n$  gleich etwa 2 muß das Feld von der Ordnung 10 000 Volt/cm, bei  $n$  gleich etwa 2,5 rund 1000 Volt/cm, bei  $n$  um 3 herum etwa 100 Volt/cm sein; Stoffe, für die  $n > 3$  ist, sind auch ohne Belichtung Halbleiter. Dies stimmt mit der Dispersionstheorie von Drude überein, welche das Vorhandensein eines großen  $n$  außerhalb der Absorptionsbande mit einer besonders großen Beweglichkeit der Elektronen erklärt.

K. Fajans veröffentlichte eine Reihe von Arbeiten, in denen er die „deformierende“ Wirkung der Kationen auf die Elektronenbahnen der



Anionen, wenn beide im Bestande eines kristallinischen Gitters vorhanden sind, untersucht. Die größte Verzerrung rufen  $\text{Pb}^{++}$  und  $\text{Tl}^+$ , ferner  $\text{Hg}^{++}$  und  $\text{Hg}^+$  usw. hervor; den geringsten Einfluß haben  $\text{Ca}^{++}$  und  $\text{As}^{++}$ ; andererseits können die Anionen nach zunehmender Nachgiebigkeit der Elektronenschalen in eine Reihe geordnet werden; diese Reihe beginnt mit  $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_3^- \dots \text{Cl}^- \dots \text{O}^-$  und reicht bis  $\text{S}^-$  und  $\text{Se}^-$ . Im Jahre 1923 haben Gudden und Pohl auf den Zusammenhang zwischen der photoelektrischen Leitfähigkeit und der chemischen Struktur des Stoffes hingewiesen; diese Leitfähigkeit ist um so größer, je größer, nach K. Fajans, die Deformierung der Elektronenbahnen der Anionen ist. So ergibt ein schwach wirkendes  $\text{As}^-$ -Kation nur in Verbindung mit einem leicht deformierbaren  $\text{S}^-$  eine lichtempfindliche Verbindung, während ein stark wirkendes  $\text{Pb}^{++}$ -Kation sogar mit einem schwer deformierbaren  $\text{Cl}^-$  eine Verbindung liefert, die die photoelektrische Leitfähigkeit aufweist. In der nächsten Arbeit desselben Jahres untersuchten Gudden und Pohl, gestützt auf früher erlangte und neue Resultate, ausführlich das oben angeführte Quantengesetz der Abhängigkeit der Elektrizitätsmenge von der absorbierten Strahlungsenergie, und dabei für den Diamanten und für  $\text{ZnS}$ . Es zeigte sich, daß die Abhängigkeit des primären Stromes, siehe (20), von der angelegten Spannung für alle Wellenlängen  $\lambda$  der erregenden Strahlen die gleiche ist; dies bedeutet, daß die Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Art der Strahlen bei allen Spannungen dieselbe ist. Ferner ist der Primärstrom der Lichtstärke streng proportional, während ein mit dem ballistischen Galvanometer gemessener Momentanstrom der kurzen Dauer der Belichtung proportional ist. Neue Versuche haben bestätigt, daß für den Diamanten zwischen 2250 und 4500 Å, für  $\text{ZnS}$  zwischen 4050 und 4890 Å eine streng lineare Abhängigkeit zwischen der Menge der befreiten Elektrizität und der Schwingungsfrequenz der wirkenden, d. h. absorbierten Strahlen besteht. Dies gab den Autoren die Möglichkeit, aus den Beobachtungen der photoelektrischen Leitfähigkeit den Zahlenwert der Planckschen Konstante  $h$  zu bestimmen; sie fanden  $h = 7 \cdot 10^{-27}$  Erg-Sek., was der tatsächlichen Zahl  $6,54 \cdot 10^{-27}$ , siehe (5), Kap. 10, ziemlich nahe kommt.

Indem sie darauf Zinnober untersuchten, richteten Gudden und Pohl ihre besondere Aufmerksamkeit auf die Rolle des sekundären Stromes, der von der Spannung, der Stromstärke und von der in der Volumeneinheit des Kristalls absorbierten Energiemenge abhängt. Bei Annäherung an die Absorptionsbande, wenn der primäre Strom auf Null sinkt, steigt der sekundäre rasch an. In Pulvern ist der primäre Strom überhaupt immer schwach, so daß bei starken Feldern nur der sekundäre beobachtet wird. Auch für Zinnober bestätigt sich, wenn auch nicht genau, das Quantengesetz. Im Jahre 1924 haben Gudden und Pohl

die oben angeführten Resultate, die für phosphoreszierende Stoffe und für durchsichtige Kristalle gewonnen wurden, miteinander verglichen. Scheinbare Widersprüche verschwinden, wenn man den primären und den sekundären Strom streng voneinander trennt. Darauf wandten sich die Autoren einer ausführlicheren Erforschung des primären Stromes zu, den sie in zwei Teile trennen, in den negativen und den positiven. Die von den Strahlen aus dem Bestand des Atoms herausgerissenen Elektronen verschieben sich im Innern des Kristalls in Richtung nach der Anode, wobei sowohl eine freie Bewegung, als auch eine allmähliche von Teilchen zu Teilchen möglich ist. Diese Verschiebung stellt eben den negativen Primärstrom dar.

Dort, wo der Quantenprozeß der Absplitterung des Elektrons stattfand, verbleibt ein positives Ion. Es sind Fälle möglich, daß es sich als Ganzes nach der Kathode verschiebt; wahrscheinlicher ist jedoch, daß sich nur der Platz der positiven Ladung verschiebt, weil das Ion dem in Richtung nach der Kathode benachbarten Teilchen ein Elektron wegnimmt, dieses dem nächsten usw. Darin besteht der positive Primärstrom. Ist der Kristall ein vollkommener Isolator, so entsteht nur negativer Strom. Der positive kann immerhin durch Erwärmung oder durch die Wirkung von Strahlen, die das Teilchen absorbiert, hervorgerufen werden.

Der sekundäre Strom ist eine Folge der Veränderung des spezifischen Widerstands bei hohen Feldspannungen, oder bei Anhäufung von ionisierten Teilchen. Indem man dem Entstehen des positiven Primärstromes Vorschub leistet, kann man den sekundären vernichten. Gudden und Pohl haben am Diamanten gezeigt, wie man getrennt positiven und negativen Strom erhalten kann, indem man mit demselben  $\lambda$  zuerst einen „frischen“ Diamanten und dann den gleichen nach Belichtung mit kurzen  $\lambda$  (4360 oder 3130 Å) bestrahlt.

1925 erschienen zwei Arbeiten derselben Forscher. In der ersten untersuchten sie NaCl-Platten, die eine durch Röntgenstrahlen erzeugte gelbliche Färbung besaßen. Die Versuche wurden bei 30°, 70° und 120° ausgeführt. Besonders bei niedriger Temperatur kann man die beiden Primärströme deutlich voneinander unterscheiden; der positive wird durch rote Strahlen nach Einwirkung von Strahlen einer kürzeren Wellenlänge hervorgerufen. In der letzten Arbeit, die Ende September 1925 erschien, untersuchten die Autoren einen gefärbten NaCl-Kristall bei Temperaturen der flüssigen Luft und des flüssigen Wasserstoffs (80° K und 20° K). Es erwies sich, daß das Maximum der inneren photoelektrischen Wirkung sich nach der Seite der kurzen Wellen verschiebt; bei der absoluten Nulltemperatur liegt es scheinbar bei 3800 Å. Eine Abkühlung von 300° K auf 80° K verschiebt das

Maximum nur um  $100 \text{ \AA}$ ; eine Abkühlung von  $80^\circ \text{ K}$  auf  $20^\circ \text{ K}$  um  $750 \text{ \AA}$ .

Wir haben ausführlich und in historischer Reihenfolge die Arbeiten von Gudden und Pohl dargelegt, die Schritt für Schritt die Einzelheiten und Gesetzmäßigkeiten des inneren photoelektrischen Effekts aufklärten. Die zahlreichen Arbeiten der anderen Forscher können wir nur ganz kurz besprechen; die Mehrzahl von ihnen bezieht sich auf verschiedene Mineralien. Hierher gehören die Arbeiten von W. W. Coblenz (1918 bis 1923), der eine ganze Reihe von Mineralien sowie Verbindungen von Bi, Mo, Tl, Pb, Sn, Ur, Ag u. a. mit Schwefel untersuchte. Die Forscher führten ihre Beobachtungen bei relativ langen Belichtungszeiten aus, so daß man annehmen muß, daß sie es, wie P. Pringsheim (1921) dies angegeben hat, mit dem sekundären Strom zu tun hatten. Betrachten wir einige Arbeiten, die nach 1920 erschienen sind. W. C. Röntgen und A. F. Joffe (1921) veröffentlichten eine Arbeit, die bereits viel früher ausgeführt wurde; ihr erster Teil erschien bereits 1913. Sie ist allgemein der Frage nach der Leitfähigkeit der NaCl-Kristalle unter verschiedenen Bedingungen gewidmet. Ein nicht beleuchteter, farbloser Kristall besitzt eine sehr geringe Leitfähigkeit, die zuerst rasch und darauf langsam bis auf 0,002 ihrer ursprünglichen Größe abnimmt. Legt man darauf die Anodenplatte an Erde, so erhält man einen Polarisationsrückstrom, der zuerst dem Anfangsstrom fast gleich ist und dann ebenfalls rasch sinkt. Mit der Erhöhung der Temperatur steigt die Leitfähigkeit.

Eine Belichtung mit Sonnenstrahlen, mit einer Nernstlampe oder einem Quecksilberbogen übt keine Wirkung aus. Bestrahlung mit Röntgenstrahlen erhöht ein wenig die elektrische Leitfähigkeit (um 10 bis 50 Proz.) und diese Erhöhung verschwindet nach einigen Stunden. Die photoelektrische Leitfähigkeit jedoch, die durch eine Nernstlampe hervorgerufen wurde, vergrößert sich nach einer Belichtung mit Röntgenstrahlen enorm; diese Wirkung der letzteren hält Jahre vor, wenn die Platte im Dunkeln aufbewahrt wird, verschwindet jedoch bei Erwärmung bis zu  $350^\circ$  innerhalb einer Stunde. In monochromatischen Strahlen zeigt ein mit Röntgenstrahlen „präparierter“ (aktivierter) Kristall ein sehr scharfes selektives Maximum bei  $4620 \text{ \AA}$ , das sich nach längerer Belichtung, besonders mit ultravioletten Strahlen, nach der Seite der kurzen Wellen verschiebt. Das Absorptionsspektrum eines solchen Kristalls hat ein Band zwischen  $4340$  und  $4860 \text{ \AA}$ , jedoch ohne ein scharf ausgeprägtes Maximum. Natürliche hellblaue NaCl-Kristalle weisen dieselben Erscheinungen auf, wie die mit Röntgenstrahlen belichteten, doch ist bei ihnen die Leitfähigkeit, die im Dunkeln verbleibt, geringer. Das Maximum liegt bei  $5150 \text{ \AA}$ , und zwar außer-

halb der Absorptionsbande (5500 bis 6500 Å). Die Empfindlichkeit nimmt nicht ab, wenn man die Färbung durch Erwärmung entfernt. W. C. Röntgen und A. F. Joffe haben auch andere Stoffe untersucht. Mit Kathodenstrahlen oder  $\gamma$ -Strahlen belichtetes NaCl, Silvin und Flußspat zeigen bei Beleuchtung mit Röntgenstrahlen gleichfalls die photoelektrische Leitfähigkeit.

Wir betrachten noch eine Reihe von Arbeiten anderer Forscher. Naccari (1912) bemerkte, daß die Leitfähigkeit des Toluols bei Belichtung zunimmt; gleiches fanden La Rosa und Cavallero (1913) für eine ganze Reihe von Flüssigkeiten, wobei in Äthyläther und in Brommethyl der innere Effekt stärker ist als der äußere. H. Rose (1921) untersuchte die prismatischen Kristalle des Zinnobers in annähernd monochromatischem polarisiertem Licht. Diese Kristalle besitzen Pleochroismus, mit dem auch die photoelektrische Leitfähigkeit eng zusammenhängt; letztere ist von der Richtung des elektrischen Vektors des Strahles, von der Richtung des Strahles selbst und von der Richtung des äußeren Feldes abhängig. Die Maxima der Leitfähigkeit liegen für den ordentlichen und den außerordentlichen Strahl in einem Abstand von 60 Å voneinander und auf die gleiche Entfernung sind auch die entsprechenden Absorptionsbanden zusammengedrückt. In der Richtung des nicht vorhandenen Pleochroismus hat man nur ein Maximum der Leitfähigkeit. Mit ansteigender Temperatur wächst die photoelektrische Leitfähigkeit des Zinnobers; die maximale Wirkung liegt bei 6000 Å; sie ist bei 63° achtmal größer als bei 21°. F. Kaempff (1921, 1922) untersuchte  $\text{HgJ}_2$  und S. In beiden Fällen wurde unipolare Leitfähigkeit erhalten, wenn nur der Teil des Stoffes, der an einer der Platinelektroden anlag, belichtet wurde. Mittels besonderer Sonden wurde die Verteilung des Potentials im Innern des Versuchsstoffes bestimmt, wobei es sich für  $\text{HgJ}_2$  erwies, daß an den Elektroden sich Schichten von größerem Widerstand bilden.

Der Autor erklärt die beobachteten Erscheinungen damit, daß ein Teil der Elektronen, die durch die Einwirkung der Strahlen befreit werden, sich den neutralen Molekülen anschließt, wobei negative Ionen entstehen.

H. Soulan (1921) untersuchte die Leitfähigkeit von fluoreszierenden Flüssigkeiten. Er fand, daß eine kurze Belichtung keinen Einfluß ausübt, eine längere jedoch die Leitfähigkeit verändert; die Strahlen wurden zuerst durch eine Lösung von Alaun geschickt, um die infraroten Strahlen aufzuhalten; als Quelle diente eine 200 kerzige Halbwattlampe. Wir führen einige Resultate an; es bedeuten:  $n$  die Milligrammzahl des fluoreszierenden Stoffes in einem Liter der Lösung,  $\delta$  die maximale relative Änderung der Leitfähigkeit,  $T$  die Zeit in Stunden.

Stoff	Katalysator	$n$	$\delta$	$T$
Eskulin . . . . .	CH <sub>3</sub> HO	50	0,030	129
	CH <sub>3</sub> HO	20	0,035	114
	CH <sub>3</sub> HO	0,01	0,107	72
	CH <sub>3</sub> HO	0,005	0,094	57
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> HO	0,01	0,128	75
Eosin . . . . .	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> HO	0,01	0,127	75
	H <sub>2</sub> O	0,01	0,035	57
Schwefelsaures Chinin . .	H <sub>2</sub> O	0,01	0,033	60

Der Autor gibt folgende Formel für die Leitfähigkeit  $C$ , als Funktion der Zeit  $t$ :

$$\lg(C' - C) = b - at \dots \dots \dots (21)$$

hier ist  $C'$  die Grenzleitfähigkeit,  $a$  und  $b$  sind Konstanten; bei großen  $n$  nimmt die Konstante  $a$  ab. Wie man sieht, erreicht die Änderung der Leitfähigkeit 12,8 Proz.

Die ersten Arbeiten von Gudden und Pohl (1920) brachten E. Rupp (1923) auf den Gedanken, daß während der Belichtung eines vorerregten phosphoreszierenden Stoffes sich dessen elektrische Leitfähigkeit ändern müsse, besonders wenn die Ausscheidung des Lichtes durch Erwärmung oder durch Beeinflussung mit roten Strahlen beschleunigt wird. Eine solche Erscheinung tritt tatsächlich auf, wobei die Zunahme der Leitfähigkeit der Menge der aufgespeicherten Strahlungsenergie (Lichtsumme) streng proportional ist. Diesen Umstand kann man zur Messung der Lichtsumme benutzen, was auch für zwei phosphoreszierende Stoffe gelungen ist.

G. Szivessy und K. Schaefer haben bereits 1911 eine Vergrößerung der Leitfähigkeit des Paraffinöls durch Belichtung bemerkt. S. Timpanaro entdeckte die gleiche Erscheinung für Ricinusöl.

L. Grebe (1923) fand, daß die Leitfähigkeit des Schwefels bei Belichtung mit Röntgenstrahlen zunimmt, wobei die Stromstärke der angelegten Spannung proportional ist. Die Leitfähigkeit ist proportional der Intensität der Belichtung und ändert sich in Abhängigkeit von der Wellenlänge der Strahlen ebenso, wie sich die Ionisation der Luft ändert. Monoklinischer Schwefel leitet auch ohne Belichtung besser als rhombischer; die Zunahme der Leitfähigkeit bei Belichtung ist für den ersteren ebenfalls größer.

Von den Arbeiten der beiden letzten Jahre erwähnen wir vor allem die interessanten Untersuchungen der natürlichen sowie künstlich gefärbten NaCl-Kristalle von J. Bingel (1924). Zur Belichtung dienten die spektral zerlegten Strahlen eines glühenden Wolframdrahtes; die Verteilung der Energie in seinem Spektrum wurde bestimmt. Der

Kristall befand sich zwischen zwei Elektroden, die mit einer Elektrisiermaschine mit parallel eingeführtem Kondensator verbunden waren, so daß die Spannung bis auf 50 000 Volt/cm gesteigert werden konnte. Es zeigte sich, daß die Abnahme der Stromstärke mit der Zeit hervorgerufen wird durch das Anwachsen des inneren Rückfeldes, das der Lichtstärke proportional ist, und den jeweilig vorhandenen Spannungsrest. Die Wirkung des Rückfeldes kann ausgeschaltet werden, indem man auf die Zeit Null extrapoliert. In diesem Falle erhält man eine genaue Proportionalität zwischen dem photoelektrischen Strom und der Spannung bis zu 50 000 Volt/cm, sowie zwischen dem Strom und der Lichtstärke. Belichtet man nur einen Teil des Kristalls, so ist die Stromstärke diesem Teile proportional. Endlich kommt der Autor zum Schluß, daß im Kristall ein Leitfähigkeitsstrom entsteht, nicht aber eine gewöhnliche Polarisationsverschiebung der Elektronen. V. P. Barton (1924) untersuchte  $\text{Cu}_2\text{O}$ ; er fand, daß bei längerer Belichtung die Stromstärke der Quadratwurzel aus der Lichtstärke proportional ist.

Wir haben die Resultate der Untersuchungen verschiedener NaCl-Kristalle von W. C. Röntgen und A. F. Joffe angeführt. Z. Gyulai (1925) setzte diese Untersuchungen nach einer vervollkommeneten Methode fort; es ist besonders wichtig, daß er nach jeder Belichtung mit Strahlen kurzer Wellenlänge den Kristall mit roten Strahlen belichtete und ihn so in den Anfangszustand zurückversetzte. Gemessen wurden die photoelektrischen Ströme, bezogen auf gleiche Energie der einfallenden Strahlen zwischen 2540 und 6800 Å. Das selektive Maximum lag bei 4700 Å für Kristalle, die vorher unter Einwirkung von Röntgenstrahlen gelbliche Färbung angenommen hatten. Eine jede Belichtung mit Strahlen kurzer Wellenlänge vergrößert die Empfindlichkeit gegenüber Strahlen einer größeren Wellenlänge; gerade diese Veränderung wurde jedesmal unter Einwirkung der roten Strahlen vernichtet. In seiner zweiten Arbeit (1925) untersucht der Autor die Absorption der Strahlen im Kristall vor und nach seiner Belichtung mit photoelektrisch wirkenden Strahlen. Es zeigte sich, daß letztere eine Abnahme der maximalen selektiven Absorption und zu gleicher Zeit eine Ausdehnung der Absorption selbst nach der Seite der langen Wellen hervorrufen. Die vordem wirkenden Röntgenstrahlen rufen im Kristall das Entstehen von winzigen Absorptionsmittelpunkten hervor, die eben durch die Beeinflussung mit Strahlen von einer relativ kurzen Wellenlänge erregt werden. Es entsteht die Möglichkeit, die Absorption der erregten und der nicht erregten Mittelpunkte voneinander zu trennen; im äußersten Falle werden bis zu 60 Proz. aller Mittelpunkte erregt. Die Erregung ruft eine Ausdehnung der Absorption nach der Seite der Strahlen von größeren Wellenlängen hervor. Die integrale Absorption ändert sich scheinbar nicht. Endlich findet der Autor, daß die Wirkung

der roten Strahlen, die den Kristall in seinen früheren Zustand zurückführt und einen „positiven“ Strom (s. oben die Arbeiten von Gudden und Pohl) gleichfalls durch Absorption der Strahlungsenergie in Quanten erfolgt. H. Lenz (1925) veröffentlichte eine sehr interessante, jedoch noch nicht ganz abgeschlossene Arbeit über den Hall-Effekt (Bd. IV, 2, erste Auflage, Kap. 16, § 11) im Diamanten und in ZnS, in denen ein photoelektrischer Strom hervorgerufen wurde. Das Magnetfeld war senkrecht zur Richtung des angelegten elektrischen Feldes, d. h. des photoelektrischen Stromes. Für den Diamanten erwies es sich, daß der Hall-Effekt sein Vorzeichen, aber nicht seine Größe ändert, wenn die Richtung des Magnetfeldes umgekehrt wird; er ist der Spannung des Magnetfeldes streng proportional und wächst zuerst proportional der angelegten Spannung, wird aber darauf konstant (bei 4500 Volt/cm). H. Lenz entwickelt eine Theorie des Hall-Effektes in Kristallen, die ihm die Möglichkeit gibt, aus experimentellen Daten die mittlere Weglänge  $x$  der Elektronen im Innern des Kristalls, die zum Durchlaufen des mittleren Weges erforderliche Zeit  $t$  und die Geschwindigkeit  $v$  der Elektronen am Ende dieses Weges, wenn sie am Anfang gleich Null gesetzt wird, zu berechnen. Für den Diamanten findet er:

$$t = 10^{-12} \text{ sec}, \quad x = 3,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}, \quad v = 6,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm/sec} \dots (22)$$

Da die mittlere Entfernung zwischen den Atomen des Diamanten von der Größenordnung  $10^{-8}$  cm ist, so zeigt es sich, daß ein befreites Elektron an 100 Atomen vorbeikommt, bevor es eingefangen wird. Der Autor untersucht ausführlich die Bewegung der Elektronen, im Falle, daß eine Hälfte des Kristalls im Dunkeln bleibt. Die photoelektrische Stromstärke nahm dabei um 5- bis 10mal ab, wobei fast der ganze Potentialabfall auf die verdunkelte Seite des Kristalls übergang. Der Autor untersuchte auch den Einfluß der Temperatur von  $-191^{\circ}$  bis  $+80^{\circ}$ . Für den Diamanten bleibt die photoelektrische Stromstärke zwischen  $82^{\circ}\text{K}$  und  $135^{\circ}\text{K}$  konstant; von  $195^{\circ}\text{K}$  ( $-78^{\circ}\text{C}$ ) an wächst sie linear mit der Temperatur. Für ZnS wächst der Strom gleichfalls linear von  $-23^{\circ}\text{C}$  an; unterhalb dieser Temperatur nimmt er rasch ab und erreicht den Wert Null bei einer Temperatur, die bei verschiedenen Diamanten zwischen  $-128^{\circ}\text{C}$  und  $-158^{\circ}\text{C}$  schwankt.

In aller Kürze erwähnen wir noch die photoelektrischen Erscheinungen in Gasen, deren Teilchen nur durch Strahlen von einer sehr kleinen Wellenlänge  $\lambda$ , z. B. durch Röntgenstrahlen, ionisiert werden. Bereits 1910 fand Hughes, daß Luft von Strahlen ionisiert wird, für die  $\lambda < 1350 \text{ \AA}$  ist; darauf haben auch einige andere Forscher, z. B. Bloch (1920), beobachtet, daß die Luft durch die Strahlen einer Quecksilberbogenlampe, für die  $\lambda < 1800 \text{ \AA}$  ist, ionisiert wird. Diese Resultate erscheinen jedoch zweifelhaft; es ist sehr möglich, daß wir hier

eine photoelektrische Erscheinung nicht an den Gasmolekülen, sondern an den größeren Teilchen von Staub oder anderen Beimengungen vor uns haben. Als bedeutend wahrscheinlicher erscheinen die Resultate, die man in Metaldämpfen erhalten hat. Gilbreath (1917) fand die Ionisation der Natriumdämpfe bei einer Temperatur nicht höher als  $65^{\circ}$  unter Einwirkung von Strahlen eines Voltabogens oder einer 500-Wattlampe, die durch Glas gegangen waren, wobei das geringste  $\lambda$  wahrscheinlich bei  $3300 \text{ \AA}$  lag. E. O. Lawrence (1925) untersuchte gleichfalls Natriumdämpfe. Er fand, daß Strahlen, für die  $\lambda > 2610 \text{ \AA}$  ist, keine Ionisation dieser Dämpfe hervorrufen; diese wächst mit der Abnahme der Wellenlänge der wirkenden Strahlen. Nach der Theorie von Bohr müßte man die Grenze der Strahlenwirkung bei  $\lambda = 2856 \text{ \AA}$  erwarten, das 4,3 Volt entspricht, während der Versuch  $2610 \text{ \AA}$ , d. h. 4,7 Volt ergab. Der Autor erklärt dies damit, daß die Dämpfe unter den Versuchsbedingungen nicht einatomig sind, sondern aus  $\text{Na}_2$ -Molekülen bestehen, zu deren Dissoziation eine Arbeit erforderlich ist, die 0,4 Volt entspricht.

Besonders interessante Resultate erzielten J. Kunz und E. H. Williams (1923) mit Cäsiumdämpfen, die sich in einer Quarzröhre bei  $140$  bis  $200^{\circ}$  befanden. Es erwies sich, daß Strahlen, für die  $\lambda > 3183 \text{ \AA}$  ist, keine Ionisation dieses Dampfes bewirken. Diese Grenze fällt mit der Grenze  $\lambda = 3184,3 \text{ \AA}$  der Hauptserie des Cäsiums zusammen. Ein gleiches Resultat fanden auch P. D. Foote und F. L. Mohler (1925). Bei der Frage nach der Ionisation der Gase durch Röntgenstrahlen halten wir uns nicht auf. Diese Erscheinung wurde noch von Röntgen selbst entdeckt und darauf von vielen Forschern untersucht, siehe Bd. IV, 2 (erste Auflage), Kap. 13, § 11. Es sei nur bemerkt, daß für Wasserstoff die Zahl der Photoelektronen verschwindend klein ist im Vergleich mit der Zahl der nach der Theorie von Compton-Debye (Kap. 9) abgestoßenen Elektronen; man ersieht dies aus der Arbeit von W. Bothe (1923).

### Literatur.

Zu § 1.

- W. Hallwachs: Die Lichtelektrizität. Marx, Handbuch der Radiologie **3**, 245—563. Zusatz von E. Marx, S. 565—588, 1916.  
 Schweidler: Handbuch der Elektrizität u. des Magnetismus **3**, 131—191, 1914.  
 Pohl u. Pringsheim: Die lichtelektrischen Erscheinungen. Braunschweig 1914.  
 A. L. Hughes: Photo-Electricity, 1914; Die Lichtelektrizität. Leipzig 1915.  
 A. L. Hughes: Report on Photo-Electricity, Bull. of the Nat. Research Council **2**, 2, Nr. 10, 1921.  
 H. S. Allen: Photo-Electricity. London 1919.  
 Eg. v. Schweidler: Jahrb. d. Radioaktiv. **1**, 358, 1904.  
 H. Kochan: Ebenda **2**, 186, 1905.  
 R. Ladenburg: Ebenda **6**, 425, 1909 (Übersicht).



- G. Wiedmann: Ebenda **19**, 112, 1922 (Übersicht).  
 P. Pringsheim: Ergebnisse der exakt. Naturwiss. **1**, 335 (Übersicht).  
 A. Einstein: Ann. d. Phys. (4) **17**, 132, 1905; **20**, 199, 1906; Phys. Zeitschr. 1909, S. 185.

## Zu § 2.

- M. de Broglie: Journ. de phys. (6) **2**, 265, 1922; C. R. **172**, 806, 1921; **173**, 527, 1157, 1160, 1921; **174**, 939, 1922; **175**, 1139.  
 M. u. L. de Broglie: C. R. **172**, 746, 1921.  
 L. de Broglie: Ebenda **173**, 1160, 1921.  
 R. Whiddington: Proc. Cambr. Phil. Soc. **20**, 442, 1922; Phil. Mag. (6) **43**, 1116, 1922.  
 A. G. Stoljetoff: Zeitschr. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **21**, 59, 1889; C. R. **106**, 1149, 1888; **108**, 1241, 1889; Phys. Rev. **1**, 723, 1889.  
 R. Reiger: Ann. d. Phys. (4) **17**, 935, 947, 1905; Verh. d. D. Phys. Ges. 1905, S. 123.  
 P. Lenard u. S. Saeland: Ann. d. Phys. (4) **28**, 476, 1909.  
 G. C. Schmidt: Wied. Ann. **64**, 708, 1898.  
 Dima: C. R. **176**, 1366, 1913; **177**, 500, 1913.  
 A. Einstein: Ann. d. Phys. (4) **20**, 203, 1906.  
 F. Krüger: Zeitschr. f. Elektrochemie **22**, 365, 1916.  
 R. A. Millikan: Phys. Rev. (2) **4**, 73, 1914; **6**, 55, 1915; **7**, 18, 355, 1916; Phys. Zeitschr. 1916, S. 217.  
 P. Pringsheim: Verh. d. D. Phys. Ges. 1919, S. 606.  
 A. E. Hennings u. W. H. Kadesch: Phys. Rev. (2) **8**, 209, 1916.  
 A. E. Hennings: Ebenda (2) **10**, 78, 1917.  
 Hedwig Schmidt: Zeitschr. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. 1917, Teil II, S. 10 (Beschreibung der Arbeit von Millikan).  
 C. Ramsauer: Ann. d. Phys. (4) **45**, 961, 1121, 1914; **52**, 483, 1917.

## Zu § 3.

- A. G. Stoljetoff: Siehe Literatur zu § 2.  
 W. Hallwachs: Phys. Zeitschr. 1904, S. 489; 1906, S. 766; Ber. sächs. Ges. d. Wiss. **58**, 341, 1906; Verh. d. D. Phys. Ges. 1906, S. 449; 1912, S. 634; Ann. d. Phys. (4) **23**, 459, 1907.  
 E. Ullmann: Ann. d. Phys. (4) **32**, 1, 1910.  
 G. Paech: Ebenda (4) **43**, 135, 1914.  
 R. Pohl u. P. Pringsheim: Verh. d. D. Phys. Ges. 1912, S. 546; 1913, S. 111, 625; 1914, S. 336; Phys. Zeitschr. 1913, S. 1112.  
 S. Werner: Upsala Univ. Årsskrift 1913/14.  
 G. Wiedmann u. W. Hallwachs: Verh. d. D. Phys. Ges. 1914, S. 107.  
 G. Wiedmann: Ebenda 1915, S. 343.  
 A. Janitzki: Zeitschr. f. Phys. **11**, 22, 1922.  
 H. Stücklen: Ann. d. Phys. (4) **69**, 625, 1922.  
 W. Hallwachs: Phys. Zeitschr. 1920, S. 561.  
 M. Senda u. N. Simon: Ann. d. Phys. (4) **65**, 697, 1921.  
 R. Suhrmann: Ebenda (4) **67**, 43, 1922; Zeitschr. f. techn. Phys. **4**, 304, 1923; Zeitschr. f. Phys. **13**, 117, 1923; **19**, 1, 1923.  
 R. J. Piersol: Phys. Rev. (2) **8**, 238, 1916.  
 L. A. Welo: Ebenda (2) **12**, 261, 1918; Phil. Mag. (6) **45**, 593, 1923.  
 F. Krüger u. E. Taege: Zeitschr. f. Elektrochemie **21**, 562, 1915.  
 F. Krüger u. A. Ehmer: Zeitschr. f. Phys. **14**, 1, 1923.  
 F. G. Tucker: Phys. Rev. (2) **22**, 574, 1923.

- R. Dümpelmann u. W. Hein: Zeitschr. f. Phys. **22**, 368, 1924.  
 K. Herrmann: Ann. d. Phys. (4) **77**, 503, 1925.  
 R. Suhrmann: Zeitschr. f. Phys. **33**, 63, 1925.

## Zu § 4.

- I. Braun: Die photoelektrischen Wirkungen in Alkalien. Diss. Bonn 1906.  
 R. Pohl: Phys. Zeitschr. 1909, S. 339; Verh. d. D. Phys. Ges. 1909, S. 609, 715.  
 K. T. Compton u. O. W. Richardson: Phil. Mag. **24**, 575, 1912; **26**, 549, 1913.  
 R. A. Millikan u. W. H. Souder: Proc. Nat. Acad. Amer. **2**, 19, 1916.  
 R. Pohl: Elster-Geitel-Festschrift, S. 192, 1915.  
 F. Gross: Zeitschr. f. Phys. **6**, 376, 1921; **7**, 316, 1921; **31**, 637, 1925.  
 Mabel Frehafer: Phys. Rev. (2) **15**, 110, 1920.  
 H. E. Ives: Astrophys. Journ. **60**, 209, 1924.  
 H. E. Ives u. Johnsrud: Ebenda **60**, 231, 1924.  
 B. Gudden u. R. Pohl: Zeitschr. f. Phys. **34**, 245, 1925.  
 K. Farwig: Ebenda **21**, 38, 1924.  
 B. Gudden u. R. Pohl: Ebenda **34**, 245, 1925.

## Zu § 5.

- J. Elster u. H. Geitel: Wien. Ber. **101**, 703, 1892; Phys. Zeitschr. 1904, S. 238; 1910, S. 1212; 1912, S. 739, 852; 1913, S. 741; 1914, S. 1, 611; 1915, S. 405; 1916, S. 268; 1920, S. 361; Wied. Ann. **48**, 625, 1893; Jahrb. d. Photogr. 1906, S. 39.  
 F. K. Richtmyer: Phys. Rev. (1) **29**, 561, 1909; **30**, 385, 1910.  
 A. P. Pospjelloff: Diss. 1914; Ann. d. Phys. (4) **45**, 1062, 1914.  
 P. Lenard u. G. Hauser: Heidelberg. Ber. 1912, Nr. 12.  
 E. L. Nichols u. E. Merritt: Phys. Rev. **34**, 475, 1912.  
 P. P. Koch: Ann. d. Phys. (4) **30**, 706, 1912.  
 F. Goos: Phys. Zeitschr. 1921, S. 648; Zeitschr. f. Instr. 1921, S. 313.  
 H. v. Halban u. K. Siedentopf: Zeitschr. f. phys. Chem. **100**, 208, 1922.  
 P. Guthnik: Verh. d. D. Phys. Ges. 1914, S. 1021; Nature **103**, 53, 1919; Astron. Nachr. Nr. 4976.  
 P. Guthnik u. Prager: Veröff. d. Sternwarte Berlin-Babelsberg **1**, Heft 1, 1914; Elster-Geitel-Festschr., S. 652, 1915; Die Naturwiss. 1915, S. 53; Astron. Nachr. Nr. 4763.  
 A. F. u. F. A. Lindemann: Monthly Notices **79**, 343, 1919.  
 Kunz u. Stebbins: Astrophys. Journ. **49**, 137, 1919.  
 H. Rosenberg: Zeitschr. f. Phys. **7**, 18, 1921; Die Naturwiss. 1921, Nr. 19 u. 20.  
 E. Meyer, H. Rosenberg u. Tank: Arch. Sc. phys. **2**, 260, 1920.  
 C. E. Pike: Phys. Rev. (2) **13**, 102, 1919.  
 Abraham u. Bloch: C. R. **168**, 1321, 1919.  
 E. Steinke: Zeitschr. f. Phys. **11**, 215, 1922.  
 Kunz: Phys. Rev. **10**, 205, 1917.  
 B. Szillard: C. R. **178**, 808, 1924.

## Zu § 6.

- H. St. Allen: Proc. Roy. Soc. **88**, 70, 1913.  
 Hulburt: Astrophys. Journ. **41**, 400, 1915; **46**, 1, 1917.  
 W. Seitz: Ann. d. Phys. (4) **73**, 182, 1924.  
 J. G. Popesco: Ann. de phys. (10) **3**, 402, 1925 (siehe S. 427); C. R. **175**, 239, 1922.  
 Miss Seiler: Astrophys. Journ. **52**, 129, 1920.

- J. I. Fränkel: Zeitschr. d. Phys. Ges. **49**, 100, 1917; **50**, 5, 1918; Phil. Mag. **33**, 297, 1917.
- I. Langmuir: Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 1898, 1917.
- Harkins: Ebenda **39**, 541, 1917.
- A. F. Joffe: Zeitschr. d. Phys. Ges. **56**, 451, 1924.
- A. Joffé u. N. Dobronrawov: Zeitschr. f. Phys. **34**, 889, 1925.
- A. G. Shenstone: Phil. Mag. (6) **41**, 916, 1921; **42**, 596, 1921; **45**, 918, 1923.
- F. Horton: Ebenda (6) **42**, 279, 1921.
- W. Gerlach: „Materie, Elektrizität, Energie“, S. 138. Verl. v. Steinkopf, 1923.
- P. Pringsheim: Phys. Ber. **2**, 1111, 1921.
- P. Lenard: Ann. d. Phys. (4) **8**, 149, 1902.
- J. J. Thomson: Phil. Mag. (6) **20**, 243, 544, 1910.
- A. Sommerfeld: Verh. d. D. Phys. Ges. 1911, S. 1074; Rapport de la réunion Solvay 1911, S. 344. Paris, Gauthier-Villars, 1912.
- P. Debye u. A. Sommerfeld: Ann. d. Phys. (4) **41**, 873, 1913.
- F. A. Lindemann: Verh. d. D. Phys. Ges. 1911, S. 482, 1107.
- F. Gross: Zeitschr. f. Phys. **7**, 316, 1921.
- P. S. Epstein: Phys. Zeitschr. 1916, S. 313; Ann. d. Phys. (4) **50**, 815, 1916.
- D. E. M. Jauncey: Phil. Mag. **48**, 81, 1924.
- W. Bothe: Zeitschr. f. Phys. **17**, 137, 1923; **20**, 145, 1923; **23**, 214, 1924; Die Naturwiss. 1923, S. 965.
- W. W. Basilewicz: Zeitschr. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **56**, 421, 1925; Nachr. d. Inst. d. Biol. Phys. **2**, 1922.
- O. W. Richardson: Phil. Mag. **23**, 263, 594, 1912; **24**, 570, 1912; **27**, 476, 1914; **31**, 149, 1916; Science **36**, 57, 1912; Phys. Rev. **34**, 146, 1912.
- O. W. Richardson u. Rogers: Phil. Mag. **29**, 618, 1915.
- O. W. Richardson u. K. T. Compton: Ebenda **26**, 549, 1913.
- W. Wilson: Proc. Roy. Soc. **93**, 359, 1917.
- S. Werner: Upsala Univ. Årsskrift 1913/14.
- R. Suhrmann: Zeitschr. f. Phys. **33**, 63, 1925; **13**, 17, 1923.
- A. Becker: Ann. d. Phys. (4) **60**, 48, 1919.

## Zu § 7.

- P. Pringsheim: Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **1**, 340, 1922 (Übersicht).
- R. Pohl: Phys. Zeitschr. 1920, S. 628.
- B. Gudden u. R. Pohl: Zeitschr. f. Phys. **2**, 181, 192, 361, 1920; **3**, 98, 123, 1920; **4**, 206, 1921; **5**, 176, 387, 1921; **6**, 248, 1921; **7**, 65, 1921; **16**, 42, 170, 1923; **17**, 331, 1923; **18**, 199, 1923; **21**, 1, 628, 1924; **30**, 14, 1924; **31**, 651, 1925; **34**, 245, 249, 1925; Phys. Zeitschr. 1921, S. 529; 1922, S. 417; Zeitschr. f. techn. Phys. **3**, 199, 1922; Die Naturwiss. 1923, S. 348.
- P. Lenard: Ber. Heidelb. Akad. 1915, Nr. 5.
- W. W. Coblenz: Bull. Bur. of Stand. **14**, 591, 1918; **16**, 253, 596, 1920; **18**, 265, 586, 1922; Phys. Rev. (2) **15**, 139, 1920; **21**, 714, 1923; Journ. opt. Soc. Amer. **4**, 249, 1920; Journ. Wash. Acad. of Sc. **12**, 411, 1922.
- W. W. Coblenz u. H. Kahler: Bull. Bur. of Stand. **15**, 121, 1919; Phys. Rev. (2) **13**, 291, 1919.
- W. W. Coblenz u. J. F. Eckford: Sc. Pap. Bur. of Stand. **18**, 353, 489, 1922.
- W. C. Röntgen u. A. F. Joffe: Ann. d. Phys. (4) **41**, 449, 1913; **64**, 1, 1921.
- Naccari: N. Cim. **4**, 232, 1912.
- La Rosa u. Cavallero: Ebenda **6**, 39, 1913.
- H. Rose: Zeitschr. f. Phys. **6**, 174, 1921; Zeitschr. f. Krist. **56**, 427, 1921.
- F. Kaempff: Ann. d. Phys. (4) **66**, 463, 1921; Phys. Zeitschr. 1922, S. 420.

- H. Soulan: C. R. **172**, 581, 1921.  
E. Rupp: Ann. d. Phys. (4) **70**, 391, 1923; **73**, 127, 1924.  
G. Szivessy u. K. Schäfer: Ebenda (4) **35**, 511, 1911.  
S. Timpanaro: N. Cim. (6) **24**, 203, 1922.  
L. Grebe: Zeitschr. f. Phys. **17**, 295, 1923.  
V. P. Burton: Phys. Rev. (2) **23**, 337, 1924.  
Z. Gyulai: Zeitschr. f. Phys. **31**, 296, 1925; **33**, 201, 1925.  
H. Lenz: Ann. d. Phys. (4) **77**, 449, 1925.  
Hughes: Proc. Cambr. Phil. Soc. **15**, 483, 1910.  
Bloch: C. R. 1912, S. 903, 1076.  
Gilbreath: Phys. Rev. (2) **10**, 166, 1917.  
E. O. Lawrence: Phil. Mag. (6) **50**, 345, 1925.  
J. Kunz u. E. B. Williams: Phys. Rev. (2) **21**, 715, 1923; **22**, 456, 1923.  
P. D. Foote u. F. L. Mohler: Ebenda (2) **26**, 195, 1925.  
W. Bothe: Zeitschr. f. Phys. **16**, 319, 1923; **20**, 237, 1923.

## Zwölftes Kapitel.

### Photolumineszenz.

**§ 1. Photolumineszenz und das Gesetz von Stokes.** In diesem Buche, das den Errungenschaften der Physik in der Zeit von 1914 bis 1926 gewidmet ist, haben wir nicht die Absicht, den Inhalt der in dieser Zeit erschienenen Arbeiten darzulegen, die, wenn man so sagen darf, „alte“ Kapitel der Physik zu weiterer Entwicklung gebracht haben, ohne dabei völlig neue Ideen oder Theorien einzuführen. Es soll ein Bild dessen entworfen werden, was für die Physik nach 1913 besonders charakteristisch ist. In erster Linie haben wir hier die Bohrsche Lehre von der Atomstruktur und die Quantenlehre, sowie alles, was mit diesen beiden fundamentalen Fragen eng zusammenhängt. Wir greifen alles heraus, was mit den Worten „Bohr“ und „Quanten“ zusammenhängt. Mit diesem Plane stimmt auch der Inhalt der Kap. 10 und 11 überein. Das letztere von ihnen betraf eine Frage, die, ihrem Wesen nach, nicht mehr neu und bereits in Bd. V erwähnt war. Doch hatten „Bohr“ und „Quanten“ einen enormen Einfluß auf ihre Entwicklung ausgeübt, indem sie ihr eine neue Richtung gaben. Auch weiterhin sollen uns diese beiden Worte bei der Auswahl des Materials als Leitstern dienen; nur in wenigen Fällen werden wir besonders wichtige Errungenschaften der Physik berühren, die vorläufig noch mit diesen Worten nicht zusammenhängen.

Wir haben in Bd. II mit dem Worte Photolumineszenz die Erregung von Licht durch Licht bezeichnet, oder, genauer ausgedrückt, die Emission von Strahlungsenergie durch einen Körper, der von Strahlungsenergie getroffen wird. Hierher gehören die Erscheinungen der Fluoreszenz und der Phosphoreszenz, denen in Bd. II die § 2 und 3 des Kap. 8 gewidmet waren; ziemlich ausführlich wurden auch die Arbeiten besprochen, die sich auf die Fluoreszenz von Gasen und Dämpfen beziehen und vor 1914 ausgeführt wurden. Seitdem ist eine enorme Zahl von Arbeiten erschienen, die die früher erhaltenen Resultate ergänzen und erweitern. Wir betrachten von ihnen lediglich diejenigen, zu deren Erklärung die moderne Vorstellung über die Struktur der Atome, sowie die Quantenlehre herangezogen werden konnten.

Sie beziehen sich fast ausschließlich auf die Erscheinungen der Photolumineszenz in Gasen und Dämpfen. 1923 erschien die zweite Auflage von „Fluoreszenz und Phosphoreszenz im Lichte der neueren Atomtheorie“ (228 Seiten) von P. Pringsheim; dieses Buch ist während des fünfjährigen Aufenthalts des Autors als Kriegsgefangener in Australien geschrieben, wohin er 1914 zum Kongreß der British Association gekommen war. Auf dieses Werk verweisen wir unsere Leser, die sich für die neuen Arbeiten über Fluoreszenz und Phosphoreszenz der flüssigen und festen Körper (S. 91 bis zum Schluß) interessieren. Diese Erscheinungen werden wir in einer neuen Auflage des II. Bandes berücksichtigen; hier wollen wir nur das Wenige erwähnen, was sich auf Grund von „Bohr und Quanten“ erklären läßt. Pringsheim betrachtet in seinem Buche die bis zum Jahre 1922 erschienenen Arbeiten; wir werden auch einige spätere, bis zum Jahre 1926, berücksichtigen.

In der ersten Hälfte des vorliegenden Buches haben wir, von Kap. 2 ab, die moderne Anschauung über den Mechanismus der Strahlungsemission durch ein Atom oder ein Molekül (Kap. 7) kennengelernt; als besonders wichtig erscheint uns hier der Inhalt des Kap. 9. Wie wir sehen, besitzt ein System, d. h. ein Atom oder Molekül, je nach der Verteilung der Elektronen auf die verschiedenen Bahnen verschiedene Energie  $E$ , die, allgemein gesprochen, zunimmt, wenn eines der Elektronen von einer der möglichen Bahnen auf eine andere übergeht, die weiter vom Kerne des Atoms, zu dessen Bestande das Elektron gehört, entfernt ist. Für ein Molekül findet ein Anwachsen der Energie auch bei Zunahme der Größe  $\frac{1}{2} K \omega^2$  statt, wo  $K$  das Trägheitsmoment und  $\omega$  die Winkelgeschwindigkeit der Rotation des Moleküls bedeuten; desgleichen bei zunehmender Energie der intramolekularen Bewegung (Schwingung) der Atome. Es seien  $E_1$  und  $E_2$  zwei mögliche Werte für die Energie des Systems, d. h. solche, die den Quantenbedingungen entsprechen, und es sei  $E_2 > E_1$ . Das System kann aus dem ersten Zustand in den zweiten übergehen, wenn ein Energiezufluß  $\eta$  von außen stattfindet; dieser beträgt

$$\eta = E_2 - E_1 \dots \dots \dots (1)$$

Ein Übergang des Systems in umgekehrter Richtung kann von selbst erfolgen, oder unter Einwirkung von äußeren Ursachen (siehe Kap. 2, § 5), die ihn begünstigen und die Wahrscheinlichkeit seines Entstehens vergrößern. Findet er statt, so wird der gleiche, in Formel (1) zum Ausdruck gebrachte Energievorrat  $\eta$ , frei. Diese Energie kann, muß aber nicht, in Gestalt eines Quantum  $\varepsilon$  von Strahlungsenergie wieder in Erscheinung treten, so daß wir

$$\varepsilon = h\nu = E_2 - E_1 \dots \dots \dots (2)$$

haben.

Einen anderen Mechanismus der Entstehung der Strahlungsenergie kennen wir vorläufig nicht. Der Übergang des Systems von  $E_2$  in  $E_1$  kann auch ohne Strahlenemission stattfinden; die freiwerdende Energie  $\eta$  kann auch in andere Energieformen übergehen, z. B. bei einem sogenannten Stoße zweiter Art (Kap. 9, Ende des § 3). In stabilem normalen Zustand besitzt das System die geringste Energie; jeden anderen haben wir als Erregungszustand bezeichnet, oder wenn ein Elektron aus dem Bereich des Systems kommt, als Ionisationszustand. Das ganze Kap. 9 war der Frage nach der Erregung und der Ionisation der Atome und Moleküle unter Einwirkung von Elektronenstößen gewidmet. In diesem Falle haben wir für die erregende oder ionisierende Energie  $\eta$  den Ausdruck

$$\eta = \frac{1}{2} m v^2 = Ve = E_2 - E_1 \dots \dots \dots (2a)$$

wo  $m$  die Masse,  $e$  die Ladung und  $v$  die Geschwindigkeit des anfliegenden Elektrons, das durch die Potentialdifferenz  $V$  gegangen war, bedeuten. Diese Energie wird gemäß (1) auf die Vergrößerung der Energie des Systems verausgabt. Wird beim umgekehrten Übergang des Systems gemäß (2) ein Quantum  $h\nu$  ausgesandt, so haben wir

$$Ve = h\nu \dots \dots \dots (2b)$$

In Kap. 6, § 6 hatten wir daraus die Formel (24a), siehe auch Kap. 9, § 1, Formel (2), für die Wellenlänge  $\lambda$  des ausgesandten Strahles abgeleitet:

$$V \text{ (Volt)} \cdot \lambda \text{ (\AA)} = 12\,340 \dots \dots \dots (3)$$

Somit ist gewissermaßen mit jedem Strahl eine bestimmte Spannung  $V$  verbunden, die sich für sichtbare Strahlen ( $\lambda = 4000$  bis  $7600 \text{ \AA}$ ) in wenigen Volt ausdrückt, für die äußersten Röntgenstrahlen jedoch nach Kilovolt gemessen wird. Haben wir es mit einem einatomigen Gas oder Dampf zu tun, so läßt sich die Erregung auf die Übertragung eines der äußeren wertigen Elektronen von der normalen Bahn auf eine der höher gelegenen, die Ionisation auf sein Hinausschleudern aus dem Bereich des Atoms zurückführen. Steigt das Elektron von der normalen Bahn auf die ihr zunächst gelegene, so nannten wir das entsprechende Potential  $V = V_r$  das Resonanzpotential; eine Erklärung dieser Bezeichnung folgt später. Wird das Elektron aus dem Bereich des Atoms geschleudert, so hieß das Potential  $V = V_i$  das Ionisationspotential;  $V_r$ ,  $V_i$ , sowie alle anderen Potentiale, die das Heben des wertigen Elektrons auf die Zwischenbahnen hervorrufen, wurden als kritische bezeichnet.

Wir hielten es für nötig, einiges aus dem Kap. 9 in Erinnerung zu bringen, weil alles wesentliche von dem soeben Dargelegten sich unmittelbar auf die Erscheinungen der Photolumineszenz anwenden läßt. Dort wurde die Änderung des Systems durch den Stoß seitens eines von außen

heranfliegenden Elektrons hervorgerufen und verlief gemäß der Formel (2a). Hier jedoch erfolgt die Zunahme der Energie des Systems auf Kosten der von außen zufließenden Strahlungsenergie  $\eta$ , wobei die Formeln (1) und (2) in Kraft bleiben. Von diesen bezieht sich die letztere auf den Fall, daß ein System, das vom ersten Zustand (Energie  $E_1$ ) in den zweiten ( $E_2$ ) versetzt wurde, darauf unmittelbar, d. h. in einem Zuge in den ersten zurückkehrt, ohne auf Zwischenzuständen Station zu machen. Es ist klar, daß die Photolumineszenz in einem gegebenen Stoff nur von solchen Strahlen hervorgerufen werden kann, die von diesem Stoff absorbiert werden, d. h. die den Linien oder Banden seines Absorptionsspektrums entsprechen. Somit besteht offenbar Parallelismus zwischen den Erscheinungen der Photolumineszenz, d. h. des Leuchtens unter Einwirkung von Licht, und den in Kap. 9 betrachteten Erscheinungen. Ein vielleicht noch vollkommenerer Parallelismus, eine größere Analogie existiert jedoch zwischen den Erscheinungen der Photolumineszenz und denen der Photoelektrizität (Kap. 11), die darin bestehen, daß die zufließende Strahlungsenergie nicht auf das Heben eines Elektrons von einem Energieniveau auf ein anderes, oder auf eine sonstige Veränderung der Energie des Systems von  $E_1$  auf  $E_2$  (Änderung der Rotationsenergie oder der intramolekularen Schwingungen der Atome) verausgabt wird, sondern auf das Herausreißen des Elektrons aus dem Atom oder Molekül gemäß der Formel (1) des 11. Kap. Somit kann man sagen, daß die photoelektrischen Erscheinungen in bezug auf die Erscheinungen der Photolumineszenz sozusagen einen Grenzfall darstellen. In der Folge werden wir die Photolumineszenz in Gasen, deren ausführliche Erforschung erst relativ unlängst eingesetzt hat und deren Erklärung mit Hilfe von „Bohr und Quanten“ vollkommen möglich ist, und die Photolumineszenz in flüssigen und festen Körpern, d. h. die Fluoreszenz und die Phosphoreszenz, unterscheiden. Es sei nur daran erinnert, daß die Fluoreszenz ein Leuchten nur während der Belichtung ist, während die Phosphoreszenz auch nach derselben, zuweilen lange Zeit hindurch, fortdauert.

In Bd. II haben wir das berühmte Stokessche Gesetz kennengelernt; es besagt, daß die Wellenlänge  $\lambda$  der bei der Fluoreszenz ausgesandten Strahlen größer ist als die Wellenlänge  $\lambda_0$  der die Fluoreszenz hervorruhenden Strahlen. Wie soll man dies Gesetz, sowie die seltenen Ausnahmen, die es immerhin zuläßt, erklären? Wir lernten in Kap. 10 die Quantentheorie des Lichts kennen; in Kap. 11, § 1 wurden die drei Gesetze der photoelektrischen Erscheinungen angeführt, sowie gezeigt, daß diese Gesetze, die vom Standpunkt der Wellentheorie des Lichts als unverständlich erscheinen, leicht erklärlich, d. h. logisch notwendig sind, wenn man von den Vorstellungen der Quantentheorie der Strahlung ausgeht. Wir haben jetzt ein zweites Beispiel,



das dem ersten analog ist. Es soll folgende Erscheinung erklärt werden: auf einen Körper treffen Strahlen von einer bestimmten Wellenlänge  $\lambda_0$ , die Teilchen dieses Körpers senden aber Strahlen von einer anderen Wellenlänge  $\lambda$  aus, wobei, unter seltenen Ausnahmen,  $\lambda > \lambda_0$  ist. Eine solche Erscheinung ist unfafbar, wenn man von der Wellentheorie ausgeht. In der Tat, es ist zu verstehen, daß die Energie der schwingenden Bewegung auf die Atome oder Moleküle übertragen wird, die selbst, oder deren Teile (z. B. die Elektronen) die Rolle von Resonatoren (Bd. II, Akustik) spielen, welche darauf die von ihnen absorbierte Energie ausstrahlen. Es ist vollkommen verständlich, daß die ausgesandte Energie quantitativ kleiner sein kann, als die von dem betreffenden Stoff absorbierte, denn ein Teil der letzteren kann auch auf etwas anderes, z. B. auf die Wärmebewegung der Atome oder Moleküle, verausgabt worden sein. Doch läßt sich nicht begreifen, woher die ausgesandte Strahlungsenergie sich von der absorbierten qualitativ unterscheidet, wieso die Schwingungsfrequenz sich ändern, und zwar abnehmen könnte. Wie wir wissen, absorbiert ein Resonator nur solche Schwingungen, die der Frequenz nach seinen eigenen, möglichen Schwingungen entsprechen, und diese selben Schwingungen sendet er darauf aus (Kirchhoffsches Gesetz, Bd. II). Die Abnahme der Schwingungszahl, die zuweilen sehr bedeutend ist, bleibt unerklärt; ultraviolette und sogar Röntgenstrahlen können bei Fluoreszenz gelbe Strahlen hervorrufen.

Gehen wir zur Quantentheorie der Strahlung über. Es fliegen einzelne Quanten  $\epsilon_0$ ; Schrot, Gewehrku­geln, Kanonenku­geln, schwere Geschosse (Kap. 10). Ein Teil der im Quantum eingeschlossenen Energie  $\epsilon$  wird auf den Übergang des Systems aus einem Zustand in einen anderen verausgabt, wobei die Energie des Systems von  $E_1$  auf  $E_2$  anwächst; der übrige Teil wird zu irgend einer anderen Arbeit  $P$  verwendet, z. B. zur Vergrößerung der Wärmebewegung, oder zu chemischer Arbeit. Somit haben wir

$$\epsilon_0 = E_2 - E_1 + P \dots \dots \dots (4)$$

Keht das System in seinen früheren Zustand zurück, so wird die Energie  $E_2 - E_1$  in Gestalt eines Quantums  $\epsilon$  ausgesandt, so daß

$$\epsilon = E_2 - E_1 \dots \dots \dots (4a)$$

ist. Somit ist

$$\epsilon = \epsilon_0 - P \dots \dots \dots (4b)$$

und daraus

$$\epsilon < \epsilon_0 \dots \dots \dots (4c)$$

Übertragen wir dies in die Sprache der Wellentheorie, indem wir  $\epsilon_0 = h\nu_0$  und  $\epsilon = h\nu$  setzen; dann ergibt (4b)  $h\nu = h\nu_0 - P$ , oder

$$\nu = \nu_0 - \frac{P}{h} \dots \dots \dots (5)$$

Es ist klar, daß

$$\nu < \nu_0 \dots \dots \dots (6)$$

ist, und das ist eben das Stokessche Gesetz. Führen wir  $\nu = c : \lambda$  und  $\nu_0 = c : \lambda_0$  ein, wo  $c$  die Lichtgeschwindigkeit bezeichnet, so erhalten wir aus (5):

$$\frac{c}{\lambda_0} - \frac{c}{\lambda} = \frac{P}{h},$$

und daraus

$$\lambda = \lambda_0 \frac{1}{1 - \frac{P\lambda_0}{hc}} \dots \dots \dots (7)$$

Es ist ersichtlich, daß

$$\lambda > \lambda_0 \dots \dots \dots (8)$$

ist.

Dies ist ein anderer Ausdruck für das Stokessche Gesetz, der unmittelbar aus der Formel (6) resultiert. Nur bei  $P = 0$  erhalten wir  $\nu = \nu_0$  und  $\lambda = \lambda_0$ . Später werden wir sehen, wie sich die seltenen Abweichungen von dem Stokesschen Gesetz, die man an mehratomigen Stoffen beobachtet, erklären lassen. Wir haben hier einen neuen Fall, wo die Quantentheorie des Lichtes Triumphe feiert, und eine Bestätigung für die in § 2 des 10. Kap. gegebene Charakteristik des Kampfes zwischen den beiden Theorien.

Wir hatten angenommen, das anfliegende Quantum  $\varepsilon_0$  werde gemäß Formel (4) als Ganzes verausgabt. Jedoch haben wir auch einen solchen Fall kennengelernt, wo ein Teil der Energie  $\varepsilon_0$  auf eine Arbeit draufgeht, indem er in Bewegungsenergie eines freien oder mit dem Atom oder Molekül nur lose zusammenhängenden Elektrons übergeht, während der übrige Teil in Gestalt eines Quantums  $\varepsilon < \varepsilon_0$  seine Bewegung in einer neuen Richtung fortsetzt. Das ist der Compton-Effekt, dem die § 6, 7 und 8 des 10. Kap. gewidmet waren.

**§ 2. Photolumineszenz in einatomigen Gasen. Theorie.** Als besonders einfach vom Standpunkt der theoretischen Erklärung erscheint die Photolumineszenz in einatomigen Gasen, die lineare Emissions- und Absorptionsspektren (Kap. 5) besitzen. Belichtet man einige von diesen Gasen mit weißen Strahlen, so entdeckt man im einfachsten Falle im Innern des Gases eine Strahlenemission, die sich am bequemsten in Richtung, senkrecht zur Richtung der erregenden Strahlen beobachten läßt; dabei entspricht das ausgesandte Licht der Kopflinie (der ersten auf der Seite der großen Wellenlängen) der Hauptserie ( $1s - 2p$ ) des Emissionsspektrums des betreffenden Gases. Es versteht sich von selbst, daß dieser Strahl vom Gas absorbiert wird. Wir haben hier sozusagen den idealen Fall der Photolumineszenz, und zwar den Fall der reinen Resonanz,

wenn  $\lambda = \lambda_0$  ist. Die Erklärung ist in diesem Falle einfach. Das Quantum  $\varepsilon_0$  wird als Ganzes auf die Arbeit verwandt, das wertige Elektron von der Normalbahn auf die ihm zunächst gelegene mögliche Bahn zu heben; bei der Rückkehr des Elektrons auf die Normalbahn wird das Quantum  $\varepsilon = \varepsilon_0$  ausgesandt, so daß wir in der Sprache der Wellentheorie  $\lambda = \lambda_0$  erhalten. Hier spielt das Atom die Rolle eines einfachen Resonators. Jetzt versteht man, woher das Potential  $V_r$ , das nach Formel (3) dem Strahl  $\lambda_r = \lambda_0$  entspricht, mit dem Namen Resonanzpotential belegt wird. Für Quecksilberdämpfe ist das Potential annähernd gleich 4,9 Volt, was nach Formel (3) dem intensiven Strahl

$$\lambda_r(\text{Hg}) = 2536,7 \text{ \AA} \dots \dots \dots (9)$$

des Quecksilberspektrums entspricht. In der Folge werden wir alle Wellenlängen in Ångström ausdrücken, ohne das Zeichen Å danebenzusetzen. Für Natrium spielt die entsprechende Rolle das Dublett  $D_1$  und  $D_2$ . Damit die einfache Erscheinung der reinen Resonanz entstehen kann, ist es erforderlich, daß der Strahl von der Wellenlänge  $\lambda_r$  in den erregenden Strahlen tatsächlich vorhanden ist. Es scheint, als wäre dieser Bedingung Genüge getan, wenn man als primäre Quelle dasselbe Gas oder denselben Dampf (z. B. Quecksilberdämpfe) annimmt, die unter Einwirkung von elektrischen Entladungen leuchten. Jedoch erschwert sich die Sache dadurch, daß das Emissionsspektrum aus Linien besteht, die öfters eine bedeutende Breite besitzen; bekanntlich erklärt sich dies unter anderem auf Grund des Dopplerschen Prinzips (Bd. II). Zur Erregung eines Atoms ist ein Strahl von einer völlig bestimmten Wellenlänge erforderlich, der dem mittleren Teil der von der Quelle der Primärstrahlen ausgehenden Linie entspricht. Aber gerade dieser mittlere Teil fehlt öfters infolge der Selbstumkehr, wenn die Strahlen, welche in dem am meisten erregten oder wärmsten mittleren Teil der Quelle entstehen, durch die äußeren Teile hindurch müssen, die weniger erregt oder kälter sind und den mittleren Teil der Spektrallinie absorbieren. In diesem Falle sind die Primärstrahlen nicht mehr imstande Photolumineszenz, hier reine Resonanz, im Versuchsgas oder -dampf hervorzurufen. Diesem Übelstand kann abgeholfen werden, indem man mit Hilfe eines Magnets das leuchtende Band in der primären Quelle hart an die Wandung des Gefäßes verschiebt.

Die betrachtete reine Resonanz wird relativ selten beobachtet. Eine ganze Reihe von Umständen können da komplizierend mitspielen; betrachten wir nun die hauptsächlichsten.

1. Nehmen wir zuerst an, die primäre Quelle enthalte einen Strahl, der nicht der ersten, sondern einer von den weiteren Linien der Hauptserie  $1s - mp$  des Versuchsstoffs entspricht. Dann erfolgt in den Atomen des letzteren das Heben des wertigen Elektrons von der Normalbahn

nicht auf die nächste, sondern auf eine der ferneren möglichen Bahnen. Kehrt in diesem Falle das Elektron direkt auf die Normalbahn zurück, so erhalten wir offenbar wiederum  $\lambda = \lambda_0$  und haben es mit reiner Resonanz zu tun. Das Elektron kann aber auf die Normalbahn auch in einzelnen Sprüngen über die Reihe der Zwischenbahnen zurückkehren. In diesem Falle werden wir im Spektrum des fluoreszierenden Gases eine ganze Reihe von Linien beobachten, wobei diese allgemein verschiedenen anderen Serien, d. h. z. B. der ersten oder zweiten Nebenserie, angehören können. Da aber in verschiedenen Atomen die Bewegung des rückkehrenden Elektrons verschieden sein kann, so ist es klar, daß gleichzeitig alle unter den betreffenden Bedingungen möglichen Linien erscheinen, unter ihnen auch die Resonanzlinie, deren Wellenlänge der des primären Strahles gleich ist. Ein solches Spektrum müßte eigentlich als Resonanzspektrum bezeichnet werden; jedoch hat R. W. Wood diesen Namen einem komplizierteren Fall der Photolumineszenz in nichteinatomigen Gasen, nämlich in Joddämpfen, verliehen.

2. Beim Steigen der Temperatur des Versuchsgases oder -dampfes und folglich mit Zunahme der Dichte des letzteren (z. B. Metalldämpfe) wächst die Breite der ausgesandten Spektrallinie auf Grund des Dopplerprinzips. Gehen die primären Strahlen durch den Dampf in Gestalt eines dünnen Bündels, so erhält man bei nicht zu hoher Temperatur ein Leuchten nur längs dieses Bündels. Bei höherer Temperatur jedoch rufen die von dem Bündel nach allen Seiten ausgehenden Strahlen ihrerseits ein Leuchten des sie umgebenden Dampfes hervor; das leuchtende Band geht in die Breite und füllt schließlich gewissermaßen das ganze Gefäß. Zu gleicher Zeit steigt auch das Absorptionsvermögen des Dampfes, weshalb die Länge des leuchtenden Teiles kleiner wird und sich schließlich bei genügend hoher Temperatur in einer dünnen Schicht an der Stelle der Gefäßwandung konzentriert, wo die primären Strahlen in dieses eintreten. Auf diese Weise wandelt sich das innere, räumliche Leuchten in Oberflächenleuchten.

3. Haben wir bei höherer Temperatur dichten Dampf, dessen Teilchen einander nahe sind, so kann es geschehen, daß infolge ihrer Wechselwirkung eine Verzerrung der Elektronenbahnen stattfindet. Infolgedessen verändern sich die Energien  $E_1$  und  $E_2$  in Formel (2) und folglich auch die Wellenlänge des ausgehenden Lichtes. Dann werden nicht nur der mittlere Teil der Linie des Primärstrahls, sondern auch ihre anderen Teile instande sein, eine Resonanzstrahlung zu bewirken, was eine Verbreiterung der Linie des Photolumineszenzspektrums hervorrufen muß. Ein Leuchten des Dampfes kann selbst dann bewirkt werden, wenn im primären Licht infolge der Selbstumkehr der mittlere Teil fehlt.

4. Ist das Elektron von der Normalbahn auf eine der höher gelegenen gehoben, so kehrt es nicht sofort auf die Normalbahn zurück, sondern

verbleibt auf der höher gelegenen eine gewisse Zeit, die man als „Verweilzeit“ bezeichnen kann; sie ist von der Ordnung  $10^{-8}$  Sek. Hat der Dampf nur geringe Dichte, so daß der mittlere Abstand zwischen den Teilchen und also auch die mittlere Weglänge groß sind, so ist auch die mittlere Zeit zwischen zwei Kollisionen eines Teilchens mit anderen relativ groß. Angenommen, sie sei größer als die Verweilzeit. Dann ist ein von den primären Strahlen erregtes Atom in den meisten Fällen keinem Zusammenstoß und folglich keinen Veränderungen ausgesetzt. In diesem Falle erhält man präzise Resonanz, besonders wenn das primäre Bündel in hohem Grade monochromatisch ist. Besitzt aber der Dampf bei höherer Temperatur große Dichte, liegen seine Atome nahe beieinander und ist die mittlere Weglänge sehr klein, so wird die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen kleiner sein als die Verweilzeit, und das erregte Atom kann eine ganze Reihe von Kollisionen durchmachen, während das Elektron sich auf der vom Atomkern relativ weit entfernten Bahn aufhält.

Dabei werden Verzerrungen der Bahnen erfolgen, die für verschiedene Atome nicht die gleichen sind und darum verbreitert sich die Spektrallinie (siehe Punkt 3) oder verwandelt sich sogar in ein Band. Dies kann auch in dem Falle erfolgen, wo die Spektrallinie des primären Strahls sehr schmal, d. h. wo das erregende Licht in hohem Maße monochromatisch ist.

5. Wenn der Primärstrahl einer von den Linien der Hauptserie im Spektrum des Versuchsgases, doch nicht der Kopflinie, also einem Strahl  $1s - mp$  bei  $m > 2$ , entspricht, so kann man, wie wir sahen (Punkt 1), das Erscheinen einer Reihe von anderen Linien im Emissionsspektrum erwarten. Als besonders interessant erscheint jedoch der Fall, wenn das auf eine höhere Bahn gehobene Elektron nur unmittelbar auf die Normalbahn zurückkehren kann, weil die Zwischenübergänge durch das Auswahlprinzip (Kap. 3, § 6) „verboten“ sind. Auch in diesem Falle haben wir reine Resonanz vor uns.

6. In den betrachteten Fällen erfolgt strenggenommen gar keine tatsächliche Absorption der Primärstrahlen, denn die ganze zufließende Strahlungsenergie wird von neuem in Gestalt der gleichen Energie ausgesandt; in andere Formen wandelt sie sich nicht. Es ist jedoch auch ein anderer Fall möglich, der besonders dann eintritt, wenn dem Versuchsgas ein anderes Gas beigemischt ist und wenn die Verweilzeit derselben Größenordnung angehört, wie die Zeit zwischen zwei Kollisionen. Dann kann beim Zusammenstoß zwischen dem erregten Atom und einem Atom oder Teilchen anderer Art ein Stoß zweiter Art (Kap. 9, § 3) erfolgen, bei dem das Elektron des erregten Atoms auf seine Normalbahn zurückkehrt, die dabei frei werdende Energie aber sich unter die beiden kollidierenden Teilchen verteilt, indem sie in kinetische Energie ihrer

Bewegung, d. h. in Wärmeenergie übergeht. In diesem Falle haben wir tatsächlich eine Absorption der Primärstrahlen.

7. Wir hatten die Annahme gemacht, daß wir es mit einem einatomigen Gas oder Dampf zu tun haben und somit beziehen sich natürlich alle Darlegungen nur auf diesen Fall. Es ist jedoch möglich, daß in dem Gas, welches wir für ein einatomiges zu halten berechtigt sind, sei es auch nur, weil für dasselbe das Verhältnis der Wärmekapazitäten  $k = c_p : c_v = 1,666 \dots$  (Bd. I u. III) ist, in Wirklichkeit auch Moleküle enthalten sind, die aus zwei oder noch mehr Atomen bestehen. Dies kann in zwei Fällen stattfinden. Erstens können unter bestimmten Bedingungen (Erregung, Ionisation) im Versuchsgase selbst zweiatomige Moleküle entstehen; solchen Fällen sind wir bereits begegnet und wir waren gezwungen die Möglichkeit zuzugeben, daß  $Hg_2$ - und  $He_2$ -Moleküle, wenn auch wenig stabile, entstehen können. Der zweite Fall ist möglich, wenn das Versuchsgas nicht genügend gereinigt ist, so daß es noch Beimengungen von fremden Stoffen enthält, oder wenn man ihm absichtlich irgend ein anderes Gas beimengt. In diesem Falle können auch unter besonderen Bedingungen (siehe oben) wenig stabile Verbindungen von Atomen des Versuchsgases mit Atomen oder gar Molekülen der Beimengung entstehen. In beiden Fällen haben wir es nicht nur mit einem einatomigen, sondern auch mit einem zwei- oder vielatomigen Gas zu tun. Dann müssen die Energien der Rotations- und der intramolekularen Bewegung berücksichtigt werden, und die ganze Frage wird genau so kompliziert, wie beim Übergang von Linien- zu Bandenspektren (Kap. 5 u. 7).

**§ 3. Die experimentelle Untersuchung der Photolumineszenz in einatomigen Gasen.** Nachdem wir die theoretischen Überlegungen besprochen haben, die auf dem beruhen, was wir kurz mit „Bohr und Quanten“ bezeichneten, gehen wir zu der Betrachtung des Versuchsmaterials über, das sich auf Metalldämpfe sowie auch auf Helium bezieht. Die weitaus zahlreichsten Untersuchungen wurden mit Quecksilber- und Natriumdämpfen angestellt; diese wollen wir vor allem besprechen.

Es sei bemerkt, daß in Bd. II, Kap. 8, § 2 die Arbeiten von R. W. Wood u. a. ziemlich ausführlich dargelegt wurden.

I. Quecksilber. Die Resonanzlinie hat die Wellenlänge  $\lambda_r = 2536,7$ , siehe (9); ihr Symbol ist  $1S - 2p_2$ . Bei Zimmertemperatur, wenn der Druck der Quecksilberdämpfe 0,002 mm nicht erreicht, kann man die Resonanz dieser Linie beobachten (photographieren). Ihr mittlerer Teil wird in den primären Strahlen derart stark absorbiert, daß die Intensität dieses Teiles auf einer Strecke von 5 mm im Innern des Dampfes, von dem erwähnten geringen Druck und folglich auch einer verschwindend geringen Dichte, auf die Hälfte abnimmt. Sie besitzt eine komplizierte

Struktur und besteht, wie R. W. Wood (1925) gezeigt hat, aus fünf Linien. Frühere Versuche haben erwiesen, daß zwei von ihnen nicht nur im Absorptionsspektrum, sondern auch im Spektrum der Resonanzstrahlung erscheinen. Es muß angenommen werden, daß diese zwei Linien nicht von denselben Quecksilberatomen absorbiert und ausgesandt werden, sondern von verschiedenen Atomen, deren Struktur aus irgendwelchen Gründen etwas voneinander abweichen, infolgedessen auch ihre Energieniveaus nicht ganz gleich sind. Bei 100°, wenn der Dampfdruck 0,276 mm beträgt, und das räumliche in Oberflächenleuchten übergegangen ist, besteht dennoch die Zwiespältigkeit der Linie. Mengt man den Quecksilberdämpfen Luft bei, so verschwindet die Zwiespältigkeit im Absorptionsspektrum, das Resonanzleuchten wird aber rasch schwächer, so daß bei einem Luftdruck von 12 mm seine Intensität bis auf 20 Proz. der Intensität in reinen Dämpfen sinkt. C. Füchtbauer (1920) entdeckte, daß bei gleichzeitiger Bestrahlung von Hg-Dämpfen mit den Quecksilberlinien 5461, 3131 u. a. und mit der Resonanzlinie 2536,7 auch die ersteren Linien im Resonanzspektrum erscheinen. Offenbar haben wir hier einen Fall, wo das vom Resonanzstrahl von der normalen Bahn auf die benachbarte gehobene Elektron darauf von anderen Strahlen bis auf höhere Niveaus gehoben wird.

Betrachten wir etwas näher den Einfluß von Beimengungen zu Quecksilberdämpfen. Es ist anzunehmen, daß dieser Einfluß von zweierlei Art sein kann: erstens jene Schwächung der Photolumineszenz, die eben besprochen wurde (Luftbeimengung) und die dadurch entsteht, daß die bereits erregten Atome die von ihnen absorbierte Lichtenergie nicht als eine ebensolche ausstrahlen, sondern sie Atomen oder Teilchen des beigemengten Gases, wenn diese mit ihnen zusammenstoßen, oder sich ihnen vielleicht nur nähern, übertragen. Der zweite Fall ist dadurch charakterisiert, daß die Linien sowohl im Absorptions- als auch im Fluoreszenzspektrum sich bedeutend verbreitern, was auf eine von den Teilchen der Beimengung hervorgerufene Verzerrung der normalen Bahnen der Elektronen in dem noch nicht erregten Atom hinweist. Ein solcher Fall wird beobachtet, wenn den Quecksilberdämpfen eines von den Edelgasen, z. B. Helium oder Argon, beigemischt ist; diese Gase besitzen ein schwaches elektrisches Außenfeld. Bedient man sich zur Bestrahlung der Quecksilberdämpfe einer breiten Linie, die eine Quecksilberbogenlampe aussendet, so fehlt in dieser Linie infolge der Selbstumkehrung fast stets die Hauptsache — der mittlere Teil. Dennoch wird die Resonanzlinie des Fluoreszenzlichtes immer intensiver und breiter, wenn man die Menge des beigemischten Edelgases vergrößert, denn es nimmt dabei die Verzerrung der normalen Elektronenbahnen zu, so daß die Photolumineszenz von Teilen der erregenden Linie hervorgerufen wird, die immer weiter vom Mittelpunkt derselben entfernt sind.

Bei 5 mm Ar ist die Fluoreszenzlinie zweimal so intensiv, als bei 3 mm; bei 300 mm He übersteigt die Intensität mehr als um das Vierfache die Intensität in reinen Quecksilberdämpfen.

Im ersten der beiden Fälle (Luft) haben wir es mit Stößen zweiter Art zu tun. Dasselbe bezieht sich auf den Fall, wo den Quecksilberdämpfen Dämpfe eines anderen Metalls beigemischt sind, dessen Resonanzpotential kleiner ist, als das des Quecksilbers. Dann kann das erregte Quecksilberatom beim Stoß seine Energie einem Atom der Beimischung übergeben, das nun selbst in erregten Zustand gerät und darauf die ihm eigene Spektrallinie ausstrahlt. Solche Fälle sind von J. Franck und seinen Schülern beobachtet worden, die den Quecksilberdämpfen z. B. Tl- oder Ag-Dämpfe beimischten, und indem sie das Gemenge mit der Resonanzlinie des Quecksilbers bestrahlten, im Fluoreszenzspektrum die Linien des Tl- oder Ag-Spektrum fanden. Gleiche Resultate wurden mit Pb-, Bi- und Cd-Dämpfen erzielt. Wir haben hier den Fall der sensibilisierten Fluoreszenz, wo die Linien eines gegebenen Stoffes dank der Anwesenheit eines anderen Stoffes hervortreten. Bei höherer Temperatur ist jedoch auch folgender Fall möglich: das erregte Quecksilberatom übergibt beim Zusammenstoß dem Atom der Beimischung, z. B. einen Cd-Atom, nicht nur die von ihm optisch erlangte Energie, sondern auch einen Teil seiner Energie der translatorischen Bewegung, wobei das Atom der Beimischung so weit erregt wird, daß es bei der Ausstrahlung eine Linie gibt, der ein höheres Potential als das Resonanzpotential des Quecksilbers entspricht.

Nochmals kehren wir zum ersten Falle der Wirkung einer Beimischung, wie z. B. Luft, zurück, wo mit der Zunahme der Dichte und mit Verminderung der Durchlaufzeit des Atoms von einer Kollision bis zur nächsten die Intensität der Fluoreszenz abnimmt, da mit einem erregten Atom Zusammenstöße zweiter Art erfolgen, wobei seine Energie nicht mehr in Strahlungsenergie übergeht. Wir fügen hinzu, daß derartige Versuche zu einer wenn auch nur annähernden Bestimmung der Verweilzeit des Elektrons führen können, d. h. der Zeit, während der das Atom in erregtem Zustand verbleibt. Es erwies sich, daß die Verweilzeit von der Größenordnung  $10^{-8}$  bis  $10^{-9}$  sec ist.

Wir betrachten noch einige Untersuchungen, die in den letzten Jahren ausgeführt wurden. Besonderes Interesse bietet die Arbeit von G. Cario und J. Franck (1923) über die sensibilisierte Fluoreszenz in Hg-Dämpfen, denen Tl- oder Cd-Dämpfe beigemischt und die mit einer Quecksilberlampe belichtet wurden; dabei wurden Maßnahmen getroffen, daß die wirkende Linie 2536,7 keiner Selbstumkehr unterliegen konnte. Die Beobachtungen haben die Überlegungen, zu denen der Begriff von Stößen zweiter Art führt, vollauf bestätigt. Wurde Tl beigemischt, so erschien im Fluoreszenzspektrum eine ganze Reihe von Linien dieses



Metalls. Für die Mehrzahl von ihnen entspricht die Erregung einer geringeren Voltzahl als 4,9, die zur Erregung der Resonanzlinie 2536,7 des Quecksilbers erforderlich ist. Es wurden jedoch auch solche Linien beobachtet, für die das Erregungspotential, gerechnet vom Grundniveau  $2p_2$ , z. B. 5,5 Volt betrug. Bestand die Beimengung aus Cd-Dämpfen, so erhielt man sogar eine Linie, deren Erregungspotential 6,3 Volt betrug, so daß also  $6,3 - 4,9 = 1,4$  Volt der Wärmeenergie entnommen waren. Spezielle Versuche mit monochromatischen Strahlen 2536,7 haben gezeigt, daß ein so hohes Erregungspotential (6,3 Volt) auch nicht indirekt unter Einwirkung der Primärstrahlen des Quecksilbers, deren Wellenlänge kleiner als 2536,7 ist, entstehen konnte. Wichtig ist ferner, daß der beschriebene Fall nur bei hoher Temperatur möglich ist, wenn ein großer Vorrat an Bewegungsenergie vorhanden ist.

Die Energie des erregten Atoms kann bei einem Stoß zweiter Art auch auf die chemische Arbeit der Dissoziation des Moleküls verausgabt werden. Dies bewiesen G. Cario und J. Franck (1922), indem sie ein Gemisch von Quecksilberdämpfen und Wasserstoff mit 2536,7-Strahlen belichteten; die Arbeit der Dissoziation des  $H_2$ -Moleküls entspricht ungefähr einem Quantum des Strahles 3200, so daß sie kleiner ist als die Energie des erregten Quecksilberatoms. Das Vorhandensein der Wasserstoffatome konnte mit Hilfe der für sie charakteristischen chemischen Reaktionen nachgewiesen werden. H. A. Stuart (1925) untersuchte gleichfalls die Fluoreszenz eines Gemenges von Quecksilberdämpfen mit verschiedenen Gasen. Er belichtete das mit reinen Quecksilberdämpfen gefüllte Gefäß mit Strahlen einer Quecksilberlampe und leitete darauf die von diesem Gefäß ausgehenden Strahlen in ein zweites, mit dem Versuchsgemisch angefülltes. Die Strahlen des zweiten Gefäßes wurden einer photometrischen Untersuchung unterworfen. Es zeigte sich, daß  $O_2$  besonders stark die Fluoreszenz der Quecksilberdämpfe löscht. Setzt man das Vermögen des Sauerstoffs, die Fluoreszenz zu löschen, gleich 100, so erhält man für andere Gase folgende Zahlen:

$O_2$	CO	$H_2$	$CO_2$	$H_2O$	$N_2$	Ar	He
100	80	70	20	10	1,3	0,2	0,02

H. Kopfermann (1924) beobachtete die Erscheinung der sensibilisierten Fluoreszenz in Gemischen von Quecksilberdämpfen mit Blei- oder Wismutdämpfen bei einer Temperatur um  $950^\circ$ , indem er sie mit der Resonanzlinie 2536,7 des Quecksilbers bestrahlte. Im Falle der Pb-Dämpfe fand er die Linien 3683,60 — 4057,97 — 3639,71 — 2873,40 und 2383,17; das sind gerade die Linien, die man auf Grund der Arbeiten von V. Thorsen (1923), ergänzt durch W. Grotrian (1923), über die Serienlinien des Bleies erwarten mußte. Im Falle der Bi-Dämpfe fand der Autor die Linien 3067,81 und 4722,72, von denen die erstere

von den nicht erregten Wismutatomen absorbiert wird. Es gelang ihm, die von Kayser und Runge gefundenen Serienlinien des Wismuts zu erweitern und den Term, der dem Normalzustand des Wismutatoms entspricht, zu bestimmen; dabei erklärt sich vollkommen das Erscheinen der beiden erwähnten Linien. K. Donat untersuchte ein Gemisch von Hg-Dämpfen und Indium bei 900°, das er mit einer Quecksilberlampe beleuchtete; dabei wurden alle Linien des Indiumspektrums gefunden, deren Erregungspotential kleiner ist, als das Potential der Resonanzlinie des Quecksilbers. Außerdem erschienen noch zwei schwache Linien von kleinerer Wellenlänge, bei deren Erregung durch Stöße zweiter Art die Bewegungsenergie der Atome mitspielte. Versuche mit Sb- und As-Dämpfen ergaben keine Resultate. Ferner fand Donat, daß die Resonanzstrahlung des Quecksilbers bei Gegenwart von 60 mm Ar auf 0,25 abnimmt und von 12 mm H<sub>2</sub> ganz vernichtet wird. Dagegen erhöht ein Zusatz von Argon ungemein die Fluoreszenz der Tl-Dämpfe, die Hg-Dämpfen beigemischt werden, während H<sub>2</sub> sie vernichtet. Der Autor erklärt diese Erscheinung mit der Existenz eines metastabilen Zustands  $2p_3$  der Argonatome.

Wir haben bis jetzt nur die Erregung der Quecksilberdämpfe mit dem Strahl 2536,7 betrachtet, dessen Formel  $1S - 2p_2$  lautet. Analoge Erscheinungen müssen auch bei der Einwirkung der Strahlen 1849, d. h.  $1S - 2P$ , erwartet werden. Eine experimentelle Untersuchung wird dadurch erschwert, daß die Strahlen 1849 vom Sauerstoff sehr stark absorbiert werden. W. Rump (1925) konstruierte einen Apparat, in dem auf dem ganzen Wege der Strahlen die Luft durch kohlen-saures Gas ersetzt war, wobei in den Strahlen der fluoreszierenden Quecksilberdämpfe sich in der Tat eine, wenn auch sehr schwache 1849-Linie zeigte.

II. Natrium. Die Fluoreszenz der Natriumdämpfe ist von vielen Forschern untersucht worden. Die bis zum Jahre 1914 erschienenen Arbeiten, besonders die von R. W. Wood, wurden ziemlich ausführlich in Bd. II besprochen. Ohne auf Wiederholungen einzugehen, wollen wir einige neue Resultate hinzufügen und zeigen, wie man, von der Theorie der Atomstruktur ausgehend, die alten und die neuen zu verstehen hat. Wir erinnern daran, daß das Natriumspektrum aus Dubletts besteht, und daß das Kopfdublett der Hauptserie aus den zwei gelben Linien  $D_1$  und  $D_2$  besteht, deren Wellenlängen

$$\lambda(D_1) = 5896,16 \quad \lambda(D_2) = 5890,19 \dots \dots (10)$$

betragen.

Das zweite Dublett der gleichen Serie liegt bei

$$\lambda = 3303 \dots \dots \dots (10a)$$

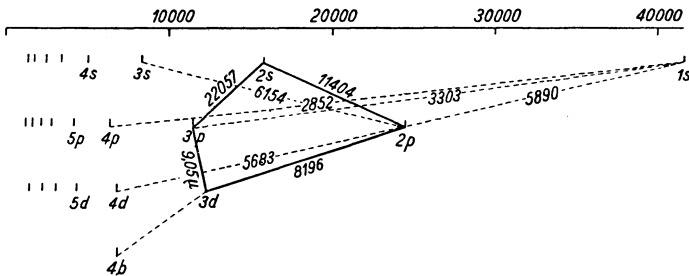
Belichtet man reine Natriumdämpfe mit einer der beiden Linien  $D_1$  oder  $D_2$ , so enthält das Fluoreszenzlicht nur diese eine Linie und wir

haben reine Resonanz. Die Serienformeln lauten:  $1s - 2p_1$  und  $1s - 2p_2$ , wobei die Niveaus  $p_1$  und  $p_2$  einander sehr nahe liegen. Setzt man aber den Natriumdämpfen in geringer Menge Wasserstoff zu, so erhält man bei der Belichtung mit einer Linie im Fluoreszenzlicht beide Linien; bis zu einer gewissen Grenze wächst die Intensität der zweiten Linie mit dem partiellen Druck des Wasserstoffs. Der Übergang  $2p_1 \longleftrightarrow 2p_2$  ist vom Auswahlprinzip verboten, doch kann es bei einem Zusammenstoß zwischen einem erregten Natriumatom und einem Wasserstoffatom oder -molekül geschehen, daß das Auswahlprinzip verletzt wird und es wird dem Natriumatom Energie übergeben oder entzogen, wobei das Elektron von einer der beiden Bahnen  $2p_1$  und  $2p_2$  auf die andere übergeht. Möglich ist auch ein Stoß zweiter Art, wobei das Elektron ohne Ausstrahlung auf das Niveau  $1s$  zurückkehrt, während seine Energie in Bewegungsenergie des Wasserstoffmoleküls übergeht; letzteres erregt darauf ein anderes Natriumatom. Übrigens findet R. W. Wood, daß das Erscheinen der zweiten  $D$ -Linie auch bei Erhöhung der Temperatur der Natriumdämpfe auf  $270^\circ$  oder  $300^\circ$  beobachtet wird; jedoch liegt die Möglichkeit nahe, daß auch hier die Erscheinung vom Wasserstoff herrührt, der im Natrium okkludiert war.

Belichtet man die Natriumdämpfe mit dem zweiten Dublett (10 a), dessen Serienformeln  $1s - 3p_1$  und  $1s - 3p_2$  lautet, so erhält man nicht nur dieses Dublett, sondern auch das Dublett  $D_1 D_2$ . In diesem Falle kann das bis auf eins der Bahnen  $3p_1$  oder  $3p_2$  gehobene Elektron entweder unmittelbar auf die Bahn  $1s$  zurückkehren, oder zuerst auf eine der Bahnen  $2p_1$  oder  $2p_2$  übergehen, was dem Auswahlprinzip widerspricht, und dann erst auf die Bahn  $1s$ ; dabei werden die Linien  $D_1$  und  $D_2$  und außerdem noch eine infrarote Linie  $2p_{1,2} - 3p_{1,2}$  ausgestrahlt; letztere ist jedoch verboten und auch noch nicht beobachtet worden; sie hat ein  $\lambda = 7519$ . Aber die Sache wird noch dadurch erschwert, daß das Elektron von der Bahn  $3p$  auch auf eine der Bahnen  $2s$  oder  $3d$ , oder nach anderer Bezeichnungsweise von  $3_2$  auf  $2_1$  oder  $3_3$  übergehen kann. Nach Bohr, siehe Kap. 4, § 1, Tabellen auf S. 115 und § 2, Fig. 12 auf S. 119, ist die Normalbahn des wertigen Elektrons im Natriumatom nicht  $1s$ , sondern  $3s$ , und entsprechend sind auch alle Hauptquantenzahlen um 2 vergrößert. Die erwähnte Fig. 12 ist mit Bezeichnungen nach dieser Theorie von Bohr versehen. Deshalb bringen wir hier eine andere Zeichnung aus dem Buche von P. Pringsheim, in der das Niveau der Grundbahn  $1s$  rechts liegt, während es sich in Fig. 12 (S. 119) links befand und als  $3s$ , d. h.  $3_1$  bezeichnet war. Jetzt sind in Fig. 65 dieselben Energieniveaus dargestellt, wobei mit geraden Linien solche verbunden sind, zwischen denen ein Übergang des Elektrons vom Auswahlprinzip gestattet ist. Auf einer Horizontalen befinden sich die Niveaus von der gleichen azimutalen Quantenzahl, d. h.

z. B. von  $1s$  bis  $4s$ . Die Zahlen bezeichnen (in Ångström) die Wellenlängen der Strahlen, die bei den entsprechenden Übergängen des Elektrons ausgesandt werden. So ergibt z. B.  $1s - 2p$  die gelbe Linie 5890,  $1s - 3p$  das zweite Dublett der Hauptserie 3303. Der Übergang  $2p - 3p$  ist nicht gestattet. Doch ist aus der Zeichnung zu ersehen, daß das Elektron von  $3p$  über  $2s$  oder  $3d$  nach  $1s$  zurückkehren kann. Im ersten Falle müssen die Strahlen  $2s - 3p$ ,  $2p - 2s$  und die gelbe

Fig. 65.



Linie  $1s - 2p$  auftreten; die beiden ersteren sind  $\lambda = 22057$  und  $11404$ . Im zweiten Falle haben wir außer derselben gelben Linie noch  $3d - 3p$ , d. h.  $\lambda = 9,05 \mu$  und  $2p - 3d$ , d. h.  $\lambda = 8196$ . Davon sind  $\lambda = 11404$  und  $\lambda = 8196$  die ersten Linien der zwei Nebenserien; doch hat man sie in Natriumdämpfen, die mit Strahlen 3303 belichtet wurden, bis jetzt noch nicht gesucht.

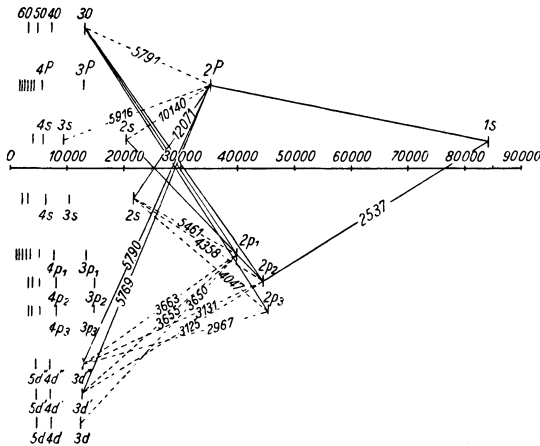
A. N. Terenin (1925) hat eine Reihe von interessanten Untersuchungen ausgeführt, von denen bis jetzt (Januar 1926) nur die erste in Druck erschienen ist; den Inhalt der übrigen hat er mir in liebenswürdiger Weise mitgeteilt. Diese Arbeiten enthalten eine Erweiterung der Beobachtungen an Resonanzspektren, die man bis jetzt nur in Na und Hg untersucht hat, auf eine Reihe von anderen Elementen. A. N. Terenin untersuchte die Photolumineszenz der Hg-, Cd-, Tl-, Pb- und Bi-Dämpfe, hervorgerufen durch bestimmte Spektrallinien des entsprechenden Elementes. Als Quelle der erregenden Strahlen diente ein Niedervoltbogen (Kap. 9, § 9) in einem Quarzgefäß, das während des Versuches ununterbrochen evakuiert wurde; die Rolle der Kathode spielte das Versuchsmetall, die der Anode ein Molybdänzylinder, wobei die Stromstärke für verschiedene Metalle zwischen 2,5 und 7 Amp. schwankte. Zur Isolierung von bestimmten Erregungslinien dienten verschiedene Lichtfilter, besonders Gelatineschichten, die mit organischen Farbstoffen gefärbt waren. Zur Aussonderung der Linien, deren  $\lambda < 2500$  ist, wurde ein Brennpunktmonochromator angewandt. Die Versuchsdämpfe befanden sich in einer Quarzröhre; ihr Druck war von der Ordnung  $10^{-4}$  mm. Für Hg gelang

es nicht, die Linie 1849 zu erhalten. In Cd-Dämpfen erhält man bei Beleuchtung mit dem vollen Licht der Bogenlampe die Linie 3261 ( $1S - 2p_3$ ) und 2289 ( $1S - 2P$ ); bei Belichtung nur mit der Linie 2289 erscheint diese, doch fehlt die Linie 3261. Für Tl erscheinen bei Belichtung mit der Bogenlampe die Linien 3776 ( $2p_3 - 2s$ ), 5351 ( $2p_1 - 2s$ ), 2768 ( $2p_2 - 3d_2$ ) und 3529 ( $2p_1 - 3d_2$ ). Bei Belichtung mit dem Strahl 3776 erhält man diesen sowie 5351, wie man es auch nach der Serienformel erwarten mußte. In Pb-Dämpfen ergibt eine Belichtung mit der Linie 2833 ( $2p_4 - 2s$ ) diese Linie, sowie die Linien 3640 ( $2p_3 - 2s$ ) und 4058 ( $2p_2 - 2s$ ). In Bi erhielt Terenin bei Belichtung mit den Linien 3068 und 2277 sowohl diese als auch die Linie 4723. Zusammen mit N. G. Ponomarjoff erhielt A. N. Terenin in Zn-Dämpfen ein Leuchten der Linien 3076 ( $1S - 2p_2$ ) und 2139 ( $1S - 2P$ ).

Ferner untersuchte A. N. Terenin solche Elemente, deren Dämpfe unter gewöhnlichen Bedingungen mehratomig sind, wie z. B. Antimon und Arsenik (normal  $Sb_4$  und  $As_4$ ), doch bei hohen Temperaturen der Dissoziation unterliegen. Auf diesem Wege erhielt er eine ganze Reihe von Atomlinien dieser Elemente und konnte den Zusammenhang zwischen den gefundenen Linien aufklären; dies gab die Möglichkeit, einen Teil des Schemas für die Energieniveaus von Sb und As aufzustellen. Eine weitere Arbeit von A. N. Terenin bezieht sich auf die Aufeinanderfolge der Erregung von Quecksilberdämpfen, die darauf beruht, daß wir bei einer sehr intensiven Belichtung dieser Dämpfe in jedem Augenblick eine große Zahl von erregten Atomen haben, die in diesem Zustand während der Verweilzeit verbleiben. Diese Atome vermögen solche Quanten von anderen Strahlen des Quecksilberspektrums zu absorbieren, die ein normales Atom zu erregen nicht imstande sind; dabei wird das Elektron von dem Niveau, auf das es durch die erste Belichtung gehoben war, auf ein noch höheres gebracht. Beim Rückfall des Elektrons müssen dieselben Strahlen ausgesandt werden, die die zweite Erregung hervorriefen. Eine derartige Erscheinung ist von Führtbauer, doch unter sehr komplizierten Umständen, beobachtet worden. Gleichzeitig mit R. W. Wood (1925) konnte A. N. Terenin unter Benutzung einer viel einfacheren Apparatur durch aufeinanderfolgende Erregungen verschiedene einzelne Linien des Quecksilberspektrums oder ihre Kombinationen bei völliger Abwesenheit der übrigen Linien erhalten. So wurden z. B. die Quecksilberdämpfe einer Belichtung mit Strahlen 2537 ( $1S - 2p_2$ ) unterworfen, wobei das Elektron von der normalen Bahn  $1S$  (erster Term der Serie von Einzellinien) auf die Bahn  $2p_2$  übergang, von der es bei Belichtung mit der Linie 4358 ( $2p_3 - 2s$ ) auf das Niveau  $2s$  (Grenze der Triplettsreihe) gehoben wurde. Vom letzteren kann es auf eines der Niveaus  $2p_1$ ,  $2p_2$  oder  $2p_3$  fallen, wobei es die bekannten Quecksilber-

linien 5461 ( $2p_1 - 2s$ , die berühmte grüne Linie), 4358 ( $2p_2 - 2s$ ) und 4047 ( $2p_3 - 2s$ ) aussendet. In Fig. 66 ist das Schema der Energieniveaus und der möglichen Übergänge des Elektrons im Quecksilberatom dargestellt; es ist völlig analog der Fig. 65, die sich auf das Natriumatom bezog, gezeichnet. Man sieht in Fig. 66 die Stellen der Niveaus 1S,  $2p_1$ ,  $2p_2$ ,  $2p_3$  und 2s, und es sind die Übergänge des Elektrons, die den erwähnten Linien 2537, 4358, 5461 und 4047 entsprechen, gezeigt.

Fig. 66.



Von großem Interesse ist die letzte Arbeit von A. N. Terenin, die er zusammen mit E. F. Gross ausgeführt hat. Die hohe Intensität der soeben beschriebenen Erscheinung gab ihnen die Möglichkeit, die Struktur der beobachteten Quecksilberlinien zu untersuchen. In Bd. II, Kap. 7, § 9 sind Daten über die Trabanten dieser Linien, besonders der grünen Linie 5461, angeführt. Es zeigte sich, daß die Linien der fluoreszierenden Quecksilberdämpfe eine viel einfachere Struktur besitzen als die gleichen Linien von Quecksilberdämpfen, die unter Einwirkung von elektrischen Entladungen leuchten. So besteht z. B. die grüne Linie 5461 nach Beobachtungen von Janitzki aus 12 Linien, deren Intensitäten durch folgende Zahlen ausgedrückt werden (1 entspricht der größten Intensität):

$$2 - 5 - 3 - 6 - 1 - 3 - 1 - 1 - 3 - 1 - 4 - 7.$$

In diesem Falle kann man nicht von einer Hauptlinie und ihren Trabanten sprechen, denn vier Linien haben die gleiche Höchstintensität (1) und vier andere eine nur wenig schwächere (2 und 3). Terenin und Gross fanden zuerst, daß bei einer geringen Dispersion die grüne Linie im Fluoreszenzlicht einzeln auftritt und daß die Trabanten völlig fehlen. Bei starker Dispersion (Lummersche Platte, Bd. II, Kap. 13, § 11, II)

zerfällt diese Linie in mehrere, einander sehr nahe gelegene. Die übrigen bereits erwähnten Quecksilberlinien weisen zwar eine feine Struktur auf, doch ist sie einfacher als bei elektrischer Erregung. Das ist eine sehr interessante Tatsache; sie zeigt, daß der Mechanismus der Erregung des Atoms durch Lichtquanten anders und dabei einfacher ist als der Mechanismus bei elektrischer Entladung. Im Kapitel über die Isotopen werden wir auf diese Arbeit von Terenin und Gross zurückkommen.

Um mit den einatomigen Gasen abzuschließen, müssen wir noch einen besonderen Fall der Photolumineszenz besprechen, der von F. Paschen (1914) im Helium entdeckt wurde. Wie wir sahen (Kap. 9, § 4, B), erscheint im Helium als normale die Bahn  $1S$  des Parheliums; unter Einwirkung einer elektrischen Entladung, d. h. eines Elektronenstoßes, kann das Elektron auf die Bahn  $2s$  des Orthoheliums gehoben werden; die Serienformel der Hauptserie des Orthoheliums ist  $2s - mp$ , der Term  $1s$  existiert nicht. Auf der Bahn  $2s$  befindet sich das Elektron in metastabilem Zustand, denn unmittelbar auf die Bahn  $1S$  zurückkehren kann es offenbar nicht. Unter Einwirkung einer elektrischen Erregung ist auch ein Übergang von  $1S$  nach  $2S$  möglich, wobei diese Rückkehr Ausstrahlung im Gefolge hat. Von den Bahnen  $2S$  und  $2s$  sind Übergänge nach  $2P$  und  $2p$  möglich, wobei die Linien 20582 ( $2S - 2P$ ) und 10830 ( $2s - 2p$ ) ausgestrahlt werden. F. Paschen entdeckte folgenden Fall einer unverkennbar optischen Resonanz: in einem Röhrchen befindet sich Helium, das von einem schwachen elektrischen Strom durchflossen wird; es bilden sich also unter anderem Orthoheliumatome mit dem Elektron auf der Bahn  $2s$ . In diesem Röhrchen findet eine sehr starke Absorption der Strahlen 10830 statt, die von einem anderen Heliumröhrchen ausgesandt werden. Bei einem Druck von 1,5 mm beträgt die Absorption in einer 5 mm dicken Schicht 95 Proz. F. Paschen fand, daß die absorbierten Strahlen ohne merklichen Verlust wieder ausgesandt werden, und zwar gleichmäßig nach allen Seiten. Es ist klar, daß der Strahl 10830 das Elektron von  $2s$  auf  $2p$  hebt und dadurch die Erregung des Orthoheliumatoms verstärkt, das darauf bei der Rückkehr des Elektrons von  $2p$  nach  $2s$  denselben Strahl wieder aussendet. Offenbar haben wir hier einen Fall reiner optischer Resonanz. Der Strahl 20582 ( $2S - 2P$ ) wird gleichfalls vom erregten Helium absorbiert, doch gelang es aus begrifflichen Gründen nicht, ihn in der Resonanz zu entdecken. Die Atome sind im Zustand  $2s$  metastabil, sie selbst können nicht in den Normalzustand  $1S$  übergehen, und daher ist ihre Zahl relativ groß. Dafür können die Atome im Zustand  $2S$  von selbst nach  $1S$  übergehen, und es ist infolgedessen die Zahl derjenigen, die den Strahl  $2S - 2P$  absorbieren könnten, relativ klein. Setzt man dem He eine ganz winzige Menge Wasserstoff zu, so werden die Absorption und die Resonanz der Linie  $2s - 2p$  bedeutend geschwächt, denn bei Stößen

zwischen erregten ( $2s$ )-Atomen des He und  $H_2$ -Molekülen gehen erstere aus dem metastabilen Zustand  $2s$  in den normalen  $1S$  über. Von großem Interesse ist folgende Tatsache: die Resonanzlinie 10830 besteht aus der Hauptlinie 10830,32 ( $2s - 2p_1$ ) und einem schwachen Trabanten 10829,11 ( $2s - 2p_2$ ). Es zeigt sich, daß der Trabant vom Resonanzröhrchen viel schwächer absorbiert wird als die Hauptlinie. Dennoch ist im Resonanzlicht das Verhältnis zwischen den Intensitäten der beiden Linien das gleiche wie in den primären Strahlen. Paschen erklärt dies damit, daß der absorbierte Strahl  $2s - 2p_1$  auf irgendwelche Weise gezwungen ist, sekundär die Ausstrahlung  $2s - 2p_2$  zu erregen.

**§ 4. Die Photolumineszenz in Molekülen.** In einatomigen Gasen hatten wir es nur mit zweierlei Art Energien zu tun, nämlich der inneren Energie des Atoms, die von der Lage der Elektronen abhängt, und der Wärmeenergie der Bewegung des Atoms, wobei die Rolle der zweiten sich auf die Fälle von Stößen zweiter Art beschränkte. In zwei- und mehratomigen Gasen begegnen wir außer diesen beiden noch der Energie der Rotationsbewegung des ganzen Moleküls und der intramolekularen, d. h. der Energie der schwingenden Bewegungen der Atome, aus denen die Moleküle bestehen. Wir verweisen die Leser auf das Kap. 7 über die Bandenspektren, wo die hieraus entstehenden Schwierigkeiten ausführlich besprochen wurden. Wir wiederholen nur, daß fast jede Veränderung einer der drei Energien (der Elektronen-, der Rotations- und der Schwingungsenergie) eine Veränderung der beiden anderen nach sich zieht; diese Änderungen lassen sich theoretisch nicht genau berechnen. Außerdem bringt die Möglichkeit der Dissoziation noch weitere Schwierigkeiten mit sich. Als besonders wichtig erscheint die Tatsache, daß die Moleküle nicht Linien-, sondern Bandenspektren ergeben. Sehr charakteristisch für die Fluoreszenz der Moleküle sind die beobachteten Abweichungen vom Stokeschen Gesetz; der fluoreszierende Stoff sendet unter anderem Strahlen aus, deren Wellenlänge kleiner ist als die der primären, erregenden Strahlen. Nach der Bohrschen Theorie bedeutet dies, siehe § 1, Formel (2), daß das Molekül bei der Ausstrahlung mehr Energie verliert, als es bei der Absorption der primären Strahlen erlangte. Diese, auf den ersten Blick paradoxe Erscheinung erklärt sich allgemein damit, daß gleichzeitig mit der absorbierten Strahlungsenergie auch ein Teil der bereits im Molekül vorhandenen anderen Energie, z. B. der intramolekularen, sich in Strahlungsenergie umwandeln kann, besonders bei hoher Temperatur, wenn die Zahl der Moleküle, die über einen ausnehmend großen Vorrat von Schwingungsenergie verfügen, größer wird. Denkt man daran (Kap. 7), daß die Schwingungen harmonisch und anharmonisch sein können, daß die Rotationen und Schwingungen



dem Quanteln unterworfen werden und daß die Ausführungen in Kap. 7 nur die Grundlagen der Theorie der Bandenspektren darstellen, so wird es ohne weiteres klar, wie ungemein kompliziert die Fluoreszenzerscheinungen in nicht einatomigen Stoffen sein müssen. Es ergeben sich weitere Schwierigkeiten, wenn man in Betracht zieht, daß ein erregtes Molekül während der Verweilzeit des Elektrons auf der Bahn, auf die es durch die absorbierte Energie der erregenden Strahlen gehoben wurde, Zusammenstößen unterworfen sein kann. Da die Stöße keinerlei Quantenbedingungen gehorchen, so ist es klar, daß die Moleküle sich nach dem Stoß in ganz verschiedenen Zuständen befinden können, und dies muß ebenfalls auf das Fluoreszenzspektrum einwirken.

Man unterscheidet zwei Arten von Fluoreszenzspektren der nicht einatomigen Stoffe. Die Spektren der ersten Art bestehen aus einer großen Zahl von Linien, die sich in deutlicher Abhängigkeit von der Wellenlänge der erregenden Strahlen befinden, so daß eine kleine Änderung der letzteren die Fluoreszenz völlig verändern oder sogar vernichten kann. Mit anderen Worten, die Fluoreszenz wird nur von solchen Strahlen hervorgerufen, die eine Erregung des Moleküls bewirken können. Hierher gehört vor allem die Fluoreszenz der Joddämpfe, deren Untersuchung eine sehr große Zahl von Arbeiten gewidmet ist. R. W. Wood bezeichnet solche Spektren mit dem Namen Resonanzspektren, und dieser Benennung bedient sich auch P. Pringsheim in seinem Buche. Natürlich haben wir es hier nicht mit jener reinen Resonanz zu tun, der wir früher begegnet sind und bei der nur ein Strahl von derselben Wellenlänge, wie sie der primäre besaß, ausgesandt wird. Immerhin kann man die Bezeichnung „Resonanzspektrum“ gelten lassen, wenn man an die soeben gezeigte Abhängigkeit von der Art des erregenden Strahles denkt. Die Spektren der zweiten Art sind Bandenspektren, bei deren Erregung, wie man sehen wird, die Abhängigkeit von den primären Strahlen weniger tiefgreifend ist. Ihre Theorie ist sehr wenig ausgearbeitet; möglich, daß es überhaupt keine ausgeprägte Grenze zwischen den beiden Arten der Spektren gibt. In den Spektren der zweiten Art muß man zwei Fälle unterscheiden: Bandenspektren der Fluoreszenz von gasförmigen Stoffen und Bandenspektren der Fluoreszenz und Phosphoreszenz von flüssigen und festen Lösungen.

Wir wenden uns zu dem Fluoreszenzspektrum der Joddämpfe, das nach der Terminologie von R. W. Wood und P. Pringsheim ein typisches „Resonanzspektrum“ darstellt. Über die ersten diesbezüglichen Arbeiten wurde bereits in Bd. II, Kap. 8 berichtet. Das Absorptionsspektrum des Jods besteht im sichtbaren Teil aus einer großen Zahl von Banden mit scharfen Rändern auf der Seite der kurzen Wellen. Bei Belichtung mit weißen Strahlen erhält man eine Fluores-

zenz, deren Spektrum als eine Umkehrung des Absorptionsspektrums erscheint (siehe unten). Bedient man sich eines monochromatischen Strahls, so erscheint im Fluoreszenzspektrum eine Linie, die diesem Strahl entspricht (reine Resonanz), und außerdem noch eine große Zahl von ungefähr gleich weit voneinander abstehenden Linien, bei deren Mehrzahl die Wellenlänge größer, bei einigen aber auch kleiner ist als die Wellenlänge des erregenden Strahls; letztere bezeichnet man zuweilen als Anti-Stokessche Linien. Das Jodteilchen besteht aus zwei Atomen, um die 106 Elektronen rotieren; unter diesen befinden sich 14 wertige, d. h. solche, die den zwei äußeren Elektronenschalen angehören. Man kann annehmen, daß im Molekül von den 14 wertigen Elektronen nur eins von der normalen auf andere Bahnen übergehen kann; auch ist es klar, daß in allen nicht erregten Molekülen die normale Bahn die gleiche, präziser ausgedrückt, fast die gleiche ist. Dagegen müssen die Energie der Rotations- und die Energie der Schwingungsbewegung bei verschiedenen Molekülen zu jeder gegebenen Zeit verschieden sein, da sie sich bei den Zusammenstößen der Moleküle ändern. Die vorhandenen Energien der Rotation und der Schwingungen müssen den Quantenbedingungen gehorchen und können sich nur in bestimmten Sprüngen ändern. Damit erklärt es sich, daß aus dem weißen Licht alle Linien, die zum Bestand des Bandenspektrums gehören, absorbiert werden. Doch macht dies alles auch die Erscheinungen der Fluoreszenz bedeutend komplizierter. Ist das primäre Licht monochromatisch, so wird es von allen Molekülen absorbiert, die im gegebenen Augenblick die gerade passende Rotations- und Schwingungsenergie besitzen, wobei auch das Elektron auf eine höher gelegene Bahn befördert werden kann. Kehrt das Molekül wieder vollkommen in den Anfangszustand zurück, so wird die erregende Linie ausgesandt. Wenn aber z. B. die Schwingungsenergie nicht zum Anfangs-, sondern zu irgend einem Mittelwert zurückkehrt, so erscheint eine andere Linie, gewissermaßen ein Homolog der primären; sie liegt in einer anderen Bande des Absorptionsspektrums. War im Augenblick der Erregung die Schwingungsenergie größer als die normale, so kann eine Linie „von negativer Größenordnung“ auftreten, deren Wellenlänge kleiner ist als die der erregenden Linie, denn das Molekül gibt mehr Energie ab, als es erhielt. Bei Zimmertemperatur, wenn die Energie der Schwingungsbewegung im allgemeinen nicht groß ist, wird man wohl schwerlich auf Moleküle stoßen, in denen diese Energie mehr als bis zur zweiten oder dritten Quantenzahl vergrößert ist, und man trifft daher im Resonanzspektrum solcher Dämpfe nicht mehr als zwei oder drei Linien der negativen Ordnung. Etwas Ähnliches bezieht sich auf die Energie der Rotationsbewegung, jedoch mit dem Unterschied, daß für diese Bewegung die Quantenzahl sich, dank dem Auswahlprinzip, nur um  $\pm 1$  ändern kann (Kap. 7). Infolgedessen zersplittert sich jede Serienlinie

von neuem nicht in eine Reihe von Linien, sondern nur in zwei, die den beiden möglichen Änderungen der Quantenzahlen der Rotationsbewegung entsprechen.

Nur sehr schwer läßt es sich erreichen, daß die erregende Linie nur einer von den einander sehr nahe liegenden Linien des Absorptionsspektrums der Joddämpfe entspricht; so überlagert z. B. die grüne Linie 5460,74 einer gewöhnlichen Quecksilberlampe nicht weniger als sieben Linien des Jodspektrums. Verengt man sie so weit, daß sie nur eine Jodlinie überdeckt, so besteht das Fluoreszenzspektrum aus dieser selben Linie (von der Nullordnung, reine Resonanz) und einer Reihe von Dubletts, die man bis zum 27. verfolgen kann; die Wellenlängen dieses letzteren sind 7685,7 und 7688,5; übrigens fehlen einige Dubletts aus unbekanntem Gründen. Es ist klar, daß bei der Absorption der grünen Quecksilberlinie die Schwingungsenergie der Atome des Jodmoleküls um die Zahl der entsprechenden Quanten, die 27 erreichen kann, zunimmt. Die Differenz zwischen den Wellenzahlen von zwei Linien des Dubletts beträgt 5, und zwischen den Dubletts untereinander etwa 200. R. W. Wood gibt für die Wellenzahlen  $n$  die Formel

$$n = n_0 - 212,5 p + 0,637 p^2 \dots \dots \dots (11)$$

wo  $p = 1, 2, 3$  usw. ist. Etwas Ähnliches erhält man auch, wenn man die Joddämpfe mit einer von den beiden gelben Linien des Quecksilbers, 5790,6 oder 5769,6, belichtet. Dabei erhält man ein oder zwei Dubletts der negativen Ordnung, doch ist der Abstand zwischen den Dubletts nicht mehr so konstant. Allgemein kann gesagt werden, daß jede Spektrallinie des sichtbaren Spektrums, vom roten bis zum grünen Teil, in Joddämpfen ein Resonanzspektrum hervorruft; dieses hat kompliziertere Struktur, wenn diese Linie mehrere Jodlinien überdeckt und gleichzeitig mehrere Resonanzspektren hervorruft. Es folgt aus alledem, daß ein vollständiges Resonanzspektrum des Jods (bei Belichtung mit weißen Strahlen) bedeutend komplizierter sein muß, d. h. linienreicher, als das Absorptionsspektrum (siehe oben), denn jede absorbierte Linie erzeugt ihr Resonanzspektrum, das aus einer Reihe von Dubletts besteht.

Mengt man den Joddämpfen Helium bei, so wird das beschriebene Resonanzspektrum geschwächt, dafür erscheinen aber Banden von unkomplizierter Struktur; bei 10 mm He verschwindet das Resonanzspektrum, und es bleibt nur das Bandenspektrum. Dies erklärt sich damit, daß bei Zusammenstoßen des  $J_2$ -Moleküls mit He-Atomen das Auswahlprinzip für die Rotationsenergie verletzt wird, so daß alle Quantensprünge möglich werden, und nicht nur die beiden ( $\pm 1$ ), welche die Dubletts des Resonanzspektrums erzeugen. Auf gleiche Weise wirken auch Beimengungen von Luft,  $CO_2$  und Ätherdämpfen, sowie die Joddämpfe selbst, wenn sie bei einer Temperatur über  $25^\circ$  gesättigt sind. Bei  $-30^\circ$  wird die Fluoreszenz

reszenz des Jods bemerkbar; zwischen 17 und  $25^{\circ}$  (0,2 bis 0,3 mm) ist sie konstant, und bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur nimmt sie infolge der Zusammenstöße zwischen den Molekülen schnell ab. Dagegen wirkt eine Temperaturerhöhung bei einer konstanten Dichte der Dämpfe fast gar nicht auf die Fluoreszenz ein, solange keine Dissoziation der Moleküle stattfindet. Auf die Energie der Schwingungsbewegung der Atome beziehen sich diese Darlegungen nicht, denn für diese Energie gibt es kein Auswahlprinzip, und es können Sprünge um eine beliebige Zahl der entsprechenden Quanten erfolgen. Es ist von großem Interesse, daß die Energiemenge, die ein Molekül absorbiert und die dann von ihm in Gestalt von Strahlungsenergie ausgeschieden wird, die Energie übersteigen kann, die zur Dissoziation dieses selben Moleküls erforderlich ist. Als Beispiel kann die Fluoreszenz der Joddämpfe unter Einwirkung der grünen Quecksilberlinie dienen. Das Quantum  $\varepsilon$  dieser Linie, das von einem  $J_2$ -Molekül absorbiert wird, beträgt  $3,6 \cdot 10^{-12}$  Erg (nach der Formel  $\varepsilon = h\nu$ , wo  $h$  die Plancksche Konstante und  $\nu$  die Schwingungsfrequenz der grünen Linie bedeuten). Multipliziert man diese Zahl mit der Zahl von Avogadro-Millikan, so erweist es sich, daß ein Gramm-Molekül Jod 51,7 große Kalorien absorbiert, während zur Dissoziation dieses Gramm-Moleküls nur 34,5 große Kalorien erforderlich sind; dies ergibt  $2,4 \cdot 10^{-12}$  Erg auf ein  $J_2$ -Molekül, d. h. zwei Drittel der Energie, die das Molekül tatsächlich absorbiert. Dessenungeachtet wird das Molekül nicht dissoziiert, und die zugeflossene Energie wird zuerst auf das Heben des Elektrons und auf die Vergrößerung der Energie der Rotations- und der Schwingungsbewegung verbraucht und darauf von neuem als Strahlungsenergie ausgesandt, wenn das Molekül in der Zeit zwischen der Absorption und der Emission keinen äußeren Einflüssen, z. B. Zusammenstößen, ausgesetzt war. Im letzteren Falle wird die Fluoreszenz geschwächt und die Energie zum Teil anderen Molekülen oder Atomen des beigemengten Gases übergeben, und zum Teil auf Dissoziation verbraucht, wobei die Emission, die Abgabe und Dissoziation für verschiedene Moleküle ungleich sein können.

Ultraviolette Strahlen rufen in  $J_2$ -Dämpfen Bandenfluoreszenz hervor, die wir im nächsten Paragraphen besprechen werden. Jedoch hat O. Oldenberg (1923) gezeigt, daß monochromatische ultraviolette Strahlen genau das gleiche Linienspektrum aus Dubletts ergeben, wie die grüne Quecksilberlinie, doch geht dies Spektrum auf der Seite der langen Wellen in ein Bandenspektrum über. Die Zinnlinie 1900 ergibt eine Serie von Linien (die Dubletts wurden nicht aufgelöst), die man bis zur 35. mit der Wellenlänge 2173 verfolgen konnte; weiter beginnt das Bandenspektrum. Außerdem konnte man die 1., 3. und 5. Antistokesschen Linien, deren  $\lambda < 1900$  ist, nachweisen. Gleiche Spektren lieferten die Linien 1849 und 1943 des Quecksilbers und 1903 des Wismuts.

E. G. Dymond (1925) untersuchte die Fluoreszenz der  $J_2$ -Dämpfe unter Einwirkung der Linien 5086 Cd, 5218 Cu und 5893 Na, die gleichfalls Linienspektren von demselben Charakter ergeben, wobei die Beobachtung die 17. Linie der positiven Ordnung (Cd) und die 4. Antistokessche Linie (Na) erreichte. Für Strahlen mit einem  $\lambda < 4995$  hört die Fluoreszenz auf; hier beginnt das kontinuierliche Absorptionsspektrum des Jods. Der Autor glaubt, daß unter Einwirkung der letztgenannten Strahlen eine Dissoziation des  $J_2$ -Moleküls in ein normales und ein erregtes Atom, das sich in metastabilem Zustand befindet, erfolgt.

Bromdämpfe haben ein ähnliches Absorptionsspektrum wie Jod; ein Resonanzspektrum liefern sie jedoch nicht. Nur bei einem Druck von etwa 0,001 mm wird Fluoreszenz wahrnehmbar, doch ist sie viel zu schwach, als daß sie spektral untersucht werden könnte.

In § 3 sind Fälle erwähnt, wo Natriumdämpfe mit einer der Linien der beiden ersten Dubletts der Hauptserie ( $D_1$ ,  $D_2$  und das Dublett bei 3303) belichtet werden, wobei die Fig. 65 zur Erklärung der Resultate beitrug, die man für den Fall der reinen Na-Dämpfe und für dieselben mit einer Heliumbeimengung erhielt. Es zeigt sich, daß man in Natriumdämpfen öfters komplizierte Resonanzspektren beobachtet, die für zweiatomige Gase so charakteristisch sind. Jedoch hat L. Dunoyer (1912) bewiesen, daß sorgfältig gereinigte Na-Dämpfe, sogar bei Belichtung mit weißen Strahlen, eine Fluoreszenz ergeben, die nur aus der Doppellinie  $D$  besteht. Es kann daher nicht bezweifelt werden, daß das Absorptions-Bandenspektrum und die grünliche Fluoreszenz, die man gewöhnlich in Natriumdämpfen beobachtet, nicht in den Natriumatomen entstehen, sondern in irgendwelchen vorläufig unbekanntem, wenig stabilen Verbindungen dieses Metalls; bei der Entstehung der letzteren spielen wahrscheinlich die Spuren der Dämpfe jener Kohlenwasserstoffe eine Rolle, deren man sich bei der technischen Gewinnung des Natriums und bei seiner Konservierung zu bedienen genötigt ist. Fast alles über die Fluoreszenz der Joddämpfe Gesagte bezieht sich auch auf die Fluoreszenz der Dämpfe eines solchen unreinen Natriums. Jene monochromatische Linie, die nicht mehr als eine Linie des Absorptionsspektrums überdeckt, ergibt ein Resonanzspektrum, das aus einer Reihe von Linien besteht. Es ist sehr sonderbar, daß diese Linien nicht bezüglich der Schwingungsfrequenzen, sondern in bezug auf die Wellenlängen (etwa  $38 \text{ \AA}$ ) gleich weit voneinander entfernt sind.

In Wasserstoff wird keine Fluoreszenz beobachtet; Strahlen, deren Quanten groß genug sind, um die Dissoziation eines  $H_2$ -Moleküls hervorzurufen (70 bis 90 große Kalorien auf ein Gramm-Molekül, d. h. auf 2 g Wasserstoff), gehen durch den Wasserstoff ohne jegliche Absorption; diese beginnt erst bei  $\lambda = 1200$ , d. h. auf einem Gebiet, wo der experi-

mentellen Untersuchung der Fluoreszenz große Schwierigkeiten im Wege stehen.

**§ 5. Die Bandenspektren der Photolumineszenz.** Es ist bereits in § 4 gesagt worden, daß es zwei Arten von Fluoreszenzspektren der nicht-einatomigen Stoffe gibt. Die Spektren erster Art haben wir betrachtet. Bezüglich der Spektren zweiter Art, der Bandenspektren, wurde gezeigt, daß ihre Abhängigkeit von der Art des erregenden Strahls nicht scharf ausgeprägt, daß ihre Theorie wenig ausgearbeitet ist, und daß man Bandenspektren erstens von gasförmigen Körpern und zweitens von flüssigen und festen Lösungen zu unterscheiden hat. Wir wenden uns zur Bandenfluoreszenz der Gase und Dämpfe. Das, was wir unter der nicht scharf ausgeprägten Abhängigkeit der Fluoreszenz von den erregenden Strahlen verstehen, besteht darin, daß eine Erregung mit einem beliebigen Strahl aus einem breiten Teil des Spektrums, der zuweilen nur auf der Seite der großen Wellen scharf begrenzt ist, ein und dasselbe Fluoreszenzspektrum hervorruft. Außerdem fehlen öfters die erregenden Strahlen in diesem Spektrum, das aber solche Gebiete von Strahlen umfaßt, die selbst nicht imstande sind, Fluoreszenz hervorzurufen. Es ist klar, daß hier die Erklärungen für das Entstehen der Fluoreszenz, deren wir uns bis jetzt bedienen, und die vollkommen auf der Bohrschen Theorie fußen, nicht anwendbar sind. Es muß angenommen werden, daß die aussendenden Moleküle sich wesentlich von den nicht erregten, die die primären Strahlen absorbieren, unterscheiden. Doch ist es nicht möglich anzugeben, worin die unter Einwirkung der Strahlungsenergie stattgehabte Änderung besteht. Es kann z. B. angenommen werden, daß die Moleküle ionisiert wurden, oder daß sich in ihnen Änderungen von chemischem Charakter vollzogen, sich z. B. komplexe Moleküle gebildet haben.

Großes Interesse bieten die Banden, die man in fluoreszierenden Quecksilberdämpfen beobachtet. Sie erscheinen bei jedem erregenden Strahl, dessen  $\lambda < 2500$  ist. Es zeigt sich, daß die Quecksilberdämpfe auch im Absorptionsspektrum ein Band besitzen, dessen Rand bei einer hohen Dichte der Dämpfe bis zu  $\lambda = 2540$  reicht, bei geringer Dichte dagegen in drei Banden zerfällt, von denen zwei sich den uns bekannten Linien 2536,7 und 1849 anschließen, das dritte aber sich von 2346 bis 2100 erstreckt. Man muß annehmen, daß in den Quecksilberdämpfen  $\text{Hg}_2$ -Moleküle vorhanden sind, die nur bei hoher Temperatur völlig verschwinden und deren Dissoziationsarbeit sehr gering ist. Die Banden im Fluoreszenzspektrum des Quecksilbers erstrecken sich vom roten Teil des Spektrums weit in den violetten; es ist nicht gelungen, sie in einzelne Linien zu zerlegen. Bei 3300 und 4850 haben die Banden die maximale, bei 3600 die minimale Intensität. Ein gewisser Zu-

sammenhang zwischen diesen Banden und dem erregenden Strahl ist aber doch zu bemerken. Ist z. B. für die primären Strahlen  $\lambda < 1900$ , so überwiegt das Band 4850 in hohem Maße; bei  $\lambda > 2000$  sind die Banden 4850 und 3300 von etwa gleicher Intensität. Auch bei Belichtung der Dämpfe mit der Resonanzlinie 2536,7 erscheinen die Banden. J. Franck erklärt dies folgendermaßen: die Linie 2536,7 erregt die Atome, die sich darauf mit den nicht erregten verbinden können, indem sie nun zuerst ein heteropolares  $\text{Hg}_2$ -Molekül bilden. Letzteres geht über in ein normales  $\text{Hg}_2$ -Molekül, das ein Bandenspektrum liefert, wobei der Übergang wahrscheinlich durch Zusammenstöße mit anderen Atomen bedingt wird. Es ist interessant, daß in bewegtem Dampf (bei Destillation) das Leuchten an einer solchen Stelle des Strahls bemerkbar wird, die von der belichteten Stelle in einer gewissen Entfernung liegt. Möglich, daß die Bandenfluoreszenz allgemein nur in bewegtem Dampf entsteht, z. B. wenn flüssiges Quecksilber langsam zu den Gefäßwänden destilliert, oder wenn sich jene kontinuierliche Verdampfung vollzieht, die einen Bestandteil des beweglichen Gleichgewichts zwischen einer Flüssigkeit und einem Dampf bildet. Bei Erhitzung des Dampfes verschwinden die Banden infolge der Dissoziation der  $\text{Hg}_2$ -Moleküle. A. N. Terenin hat gleichfalls in einem Strahl von bewegten Quecksilberdämpfen (auch Cadmium) solche Komplikationen (verglichen mit der einfachen Resonanz) beobachtet; er schreibt sie den  $\text{Hg}_2$ -Molekülen zu.

Cadmium zeigt etwa die gleichen Erscheinungen wie Quecksilber, dem es chemisch am nächsten steht (Gruppe II, b des periodischen Systems). Die zweite Linie seiner Hauptserie bei 2288 wird von einem Absorptionsband begleitet, dessen Entstehen man der Anwesenheit von  $\text{Cd}_2$ -Molekülen zumessen muß. Bei Belichtung der Dämpfe mit der Linie 2288 erscheint es nicht selbst (keine Resonanz), dafür aber ein Teil des Bandes von 2288 bis 2305.

Joddämpfe, deren Resonanzspektrum wir in § 4 betrachtet haben, besitzen Absorptionsbanden, die sich vom ziemlich entfernten ultravioletten bis zum blauen Teil des Spektrums erstrecken. Bei einem geringen Dampfdruck kann man Fluoreszenz erhalten, die sowohl das Resonanz- als auch das Bandenspektrum enthält, wenn das erregende Licht sowohl die nötigen Strahlen von der größeren Wellenlänge als auch ultraviolette besitzt. Das ganze Bandenspektrum entsteht jedoch nur in dem Falle, wenn für die erregenden Strahlen  $\lambda < 2300$  ist, wobei es gleichgültig ist, wie groß die Wellenlänge  $\lambda$  ist. Das ganze Bandenspektrum besteht aus etwa 80 schmalen Banden zwischen 4600 und 2100. Die Bandenfluoreszenz hängt nur wenig von der Temperatur und dem Dampfdruck ab, die das Resonanzspektrum so stark beeinflussen.

Schwefel-, Selen- und Tellurdämpfe können gleichfalls, wie W. Steubing (1913) gezeigt hat, Bandenfluoreszenz ergeben. In jedem

von ihnen gibt es ein Gebiet (gewissermaßen ein Band) von erregenden Strahlen, das aber mit dem Gebiet, welches das Band des Emissionspektrums einnimmt, nicht identisch ist. Diese beiden Gebiete fallen nur zum Teil zusammen, wobei die gerade am stärksten erregenden Strahlen im Emissionspektrum fehlen. Man ersieht dies am besten aus folgender Tabelle:

	Absorptions- spektrum	Erregungs- gebiet	Fluoreszenzspektrum
Schwefel . . . . .	2500—3000	2400—3200	2900—4500
Selen . . . . .	3600—4021	3000—4500	ultraviolett bis rot
Tellur . . . . .	4000— ?	um 4000—5000	{ Maximum im hellblauen, hellblau bis rot, Maximum im grünlich-hellblauen

Geringe Beimengungen von Luft,  $\text{SH}_2$ ,  $\text{SeH}_2$  vernichten die Fluoreszenz, besonders in S- und Se-Dämpfen. Die oben beschriebene Fluoreszenz beobachtet man in Schwefeldämpfen nur bei niedrigen Drucken und hoher Temperatur, wenn die Dämpfe stark überhitzt sind und aus  $\text{S}_2$ -Molekülen bestehen, während man bei höheren Drucken und niedrigeren Temperaturen zusammengesetzte Moleküle bis zu  $\text{S}_8$  hat. Das Maximum der Bandenfluoreszenz beobachtet man bei  $500^\circ$ ; über  $600^\circ$  nimmt sie, wahrscheinlich infolge des Zerfalls von  $\text{S}_2$  in Atome, wieder ab. As- und P-Dämpfe fluoreszieren gleichfalls bei sehr geringer Dichte und hoher Temperatur, wenn man sie mit einem Eisenbogen bestrahlt.

Sauerstoff ergibt Fluoreszenzbanden, die jenseits von  $\lambda = 2000$  liegen; das Absorptionsspektrum hat Banden zwischen 1890 und 1850. Fünf Fluoreszenzbanden liegen zwischen 1831 und 1919; alle werden sie von der Quecksilberlinie 1849 sowie von einem Aluminiumfunken erregt, in dessen Spektrum ein intensives Triplett bei 1850 und noch einige andere intensive Linien von einer geringeren Wellenlänge liegen.

Die Fluoreszenzerscheinungen in organischen Stoffen in gasförmigem, flüssigem und festem Zustand hängen aufs engste miteinander zusammen, und P. Pringsheim betrachtet sie alle in einem besonderen Kapitel. Doch weist er darauf hin, daß z. B. Anthracendämpfe ein Absorptionsband zwischen 4000 und 3000 besitzen, und daß ein beliebiger Strahl dieses Gebietes das Fluoreszenzband zwischen 3650 und 4700 vollkommen hervorruft.

Wir haben nun die Bandenspektren der Fluoreszenz der Gase und Dämpfe betrachtet, deren vollständige Erklärung zwar noch nicht gelungen ist, aber teilweise schon, dank einem gewissen Zusammenhang zwischen den erregenden Strahlen und den bei der Fluoreszenz ausgesandten, sich andeuten läßt. Wir wollen nur noch einige Worte über die Photolumineszenz sagen, d. h. über die Fluoreszenz und Phos-



phoreszenz der flüssigen und festen Körper. Die Theorie dieser Erscheinungen befindet sich noch vollkommen im Anfangsstadium. Ausgesprochen sind erst wenige, zum Teil ungenügend begründete, allgemeine Gedanken über den Mechanismus dieser Erscheinungen.

Die neue Lehre von der Atomstruktur mit ihren Quantenbedingungen kann hier nur selten angewandt werden. Man kann sogar sagen, daß der Übergang zur neuen Theorie von der alten Lenardschen, die auf der klassischen Vorstellung von Resonatoren (schwingenden Elektronen), die Strahlungsenergie absorbieren und aussenden, beruht, noch nicht ganz vollendet ist. Dafür hat die experimentelle Erforschung der diesbezüglichen Erscheinungen eine große Erweiterung erfahren, es sind eine große Zahl von Arbeiten erschienen und nicht wenig neue Erscheinungen entdeckt worden. In Bd. II, Kap. 8, § 2 und besonders in § 3 sind die bis zum Jahre 1914 ausgeführten Arbeiten besprochen. Eine ausführliche Darlegung der späteren Forschungen (bis 1923) findet man im Buche von P. Pringsheim auf S. 91 bis 207. Dieser Teil besteht aus vier Kapiteln, nämlich: Kap. 6. Die Fluoreszenz und Phosphoreszenz der flüssigen und festen Lösungen; Kap. 7. Gruppe der erdalkalischen Phosphore; Kap. 8. Die Linienfluoreszenz der Kristalle und Kap. 9. Die Fluoreszenz der organischen Verbindungen. Auf 116 Seiten ist ein gewaltiges und sehr interessantes Versuchsmaterial gesammelt, auf das wir unsere Leser verweisen. Wir werden hier nichts davon anführen, denn es stellt dem Wesen nach doch nur eine Erweiterung des vor 1914 über diese Erscheinungen mehr oder weniger bekannt gewesenen dar. Wir begnügen uns mit dem Wenigen, das sich auf die Theorie der diesbezüglichen Erscheinungen bezieht und besonders auf die Versuche, in diese Theorie die neuen Vorstellungen der Atomstruktur hineinzutragen.

Vor allem muß erwähnt werden, daß in Flüssigkeiten und in festen Körpern die Moleküle einander näher liegen als in Gasen, besonders in verdünnten, die wir ja bis jetzt fast ausschließlich betrachtet haben. Infolgedessen ist die Wechselwirkung der Moleküle groß; es sind auch z. B. wesentliche Verzerrungen der Elektronenbahnen möglich, die dabei für verschiedene Moleküle ungleich sind. Diese Verzerrungen gehorchen keinerlei Quantenbedingungen, und damit erklärt es sich auch, daß die Erregung mit Hilfe eines monochromatischen Strahls im Emissionsspektrum breite, kontinuierliche Banden hervorrufen kann. Die Frage erschwert sich indessen dadurch, daß die Banden der erregenden Strahlen, wie auch die Emissionsbanden, verwaschen sind und keine ausgeprägten Grenzen besitzen, außer vielleicht den erregenden Banden, die auf der Seite der großen Wellenlängen eine ausgesprochene Grenze aufweisen. Die Erregungs- und die Emissionsbanden sind durchaus nicht identisch, doch fallen sie zuweilen teilweise zusammen. Ferner ist es sehr charakteristisch, daß die Dauer der Erscheinung (Phosphoreszenz) von

der Temperatur und anderen Faktoren, von denen die Molekularbewegung abhängt, beeinflusst wird. Dies zeigt, daß wir es hier nicht mehr mit intraatomigen Erscheinungen zu tun haben, in denen sich mehr oder weniger zurechtzufinden uns die moderne Wissenschaft gelehrt hat.

Als charakteristisch erscheint auch der Umstand, daß die Photolumineszenz der Flüssigkeiten und der festen Körper sich fast ausschließlich in Fällen von außerordentlich komplizierten Molekülen beobachten läßt. Es ist klar, daß die Erregung und die Emission von Molekülen ausgeführt werden, die sich voneinander wesentlich unterscheiden. Nach der Theorie von Lenard hat die Erregung den Charakter eines photoelektrischen Effektes, und dies bedeutet, daß die Erregung bis zur Ionisation, d. h. bis zur Loslösung eines Elektrons vom Atom, gebracht ist. Dies Elektron dringt nicht nach außen, so daß wir hier eine Art von innerem photoelektrischen Effekt haben. Es bleibt nicht frei, sondern gesellt sich sehr rasch einem anderen Atom desselben Moleküls zu. Unter passenden Bedingungen kehrt es zu einem der erregten (genauer: ionisierten) Atome zurück, was eine Ausstrahlung zur Folge hat; ein Quantum der letzteren wird bestimmt durch die Differenz zwischen den Energien zweier verschiedener Atome, wobei das eine vor der Loslösung des ihm anhaftenden Photoelektrons, das andere, nachdem sich dasselbe Elektron ihm zugesellt hat, genommen werden muß. Entspricht dies der Wirklichkeit, so erscheint der Unterschied zwischen den früher betrachteten Resonanzerscheinungen (verallgemeinert in § 4) und denen, die wir jetzt zu besprechen haben, als nicht mehr so groß. Dort gingen die Elektronen von den einen Bahnen auf andere über, blieben aber in demselben Atom; jetzt gehören diese Bahnen verschiedenen Atomen, immerhin aber demselben Molekül an. Es ist aber klar, daß im zweiten Falle die Sache theoretisch bedeutend komplizierter sein muß, als im ersten, denn im Atom sind die zwei Bahnen durch Quantenbedingungen miteinander verbunden, und das Aktionszentrum ist für sie das gleiche — der Kern des Atoms. Indem aber das Elektron von einem Atom in ein anderes übergeht, verfällt es dem Einfluß des anderen Kerns; einen Teil der von ihm erworbenen Energie übergibt es dem zweiten Atom, und diese Energie muß ihm zurückerstattet werden, z. B. aus der Wärmebewegung. Ferner kann sein Zustand im zweiten Atom relativ sehr stabil sein, wenn dieses Atom große Elektronenaffinität (Kap. 5, § 5, II) besitzt. Wie wir wissen, wird der photoelektrische Effekt auf Metallen, auf Kohlenstoff u. a. nur durch ultraviolette Strahlen hervorgerufen. Die hier besprochenen Erscheinungen der Photolumineszenz beobachtet man unter Einwirkung von Strahlen größerer Wellenlänge. Dies kann so erklärt werden, daß in einem komplizierten Molekül die Wechselwirkung der einander sehr nahen Atome den Zusammenhang

zwischen dem äußeren Elektron und dem Kerne des einen oder anderen Atoms bedeutend schwächen kann.

Zugunsten der hier dargelegten theoretischen Überlegungen spricht die Tatsache, daß die Dauer der Phosphoreszenz, die man als „optische Nachwirkung“ bezeichnen kann, kleiner wird bei Zunahme der Beweglichkeit der Moleküle, deren Zusammenstöße die Loslösung des Elektrons vom Atom, zu dem es übergegangen war, bewirken. Damit erklärt es sich, daß für Flüssigkeiten die Dauer des Leuchtens praktisch gleich Null ist; sie fluoreszieren nur, phosphoreszieren aber nicht. Vermindert man die Beweglichkeit, indem man der fluoreszierenden Lösung Gelatine beimengt oder eine solche Lösung in Alkohol gefrieren läßt, so erscheint eine gewisse, wenn auch nur kurze Phosphoreszenz. Hierher gehört auch die Tatsache, daß die Erwärmung fester phosphoreszierender Stoffe den Prozeß beschleunigt und damit die Dauer des Leuchtens abkürzt. Andererseits vernichtet starke Abkühlung in vielen Fällen die Phosphoreszenz, indem sie den Prozeß der Rückkehr des Elektrons gewissermaßen unendlich verlangsamt. Bei Erwärmung eines bei niedriger Temperatur belichteten Körpers beginnt das Leuchten, d. h. die Ausscheidung der aufgespeicherten Energie.

Großes theoretisches Interesse bietet die Frage nach dem Zusammenhang zwischen der Phosphoreszenz und der photoelektrischen Leitfähigkeit, denn in beiden Fällen haben wir es mit einer Erscheinung des inneren photoelektrischen Effektes zu tun. Die diesbezüglichen Arbeiten von B. Gudden und R. Pohl wurden bereits in Kap. 11, § 7 betrachtet. In einigen Fällen bemerkt man eine gewisse Parallele zwischen der Photolumineszenz und dem äußeren photoelektrischen Effekt. P. Lenard und seine Schüler, besonders K. Göggel, fanden (1922), daß für eine ganze Reihe von künstlichen „Phosphoren“, z. B. für die Balmainsche Farbe, die Spektralbanden, die die erwähnten zwei Erscheinungen hervorrufen, zusammenfallen. Für zwei Phosphore erwies es sich sogar, daß die selektiven Maxima des photoelektrischen Effektes mit denen bei Erregung der Phosphoreszenz zusammenfallen. Es muß hinzugefügt werden, daß die Bestandteile dieser Stoffe nicht phosphoreszieren und photoelektrisch unempfindlich sind.

Wir haben nun wohl das wenige erschöpft, das sich auf die Photolumineszenz der flüssigen und festen Körper und auf die Versuchsdaten bezieht, die zugunsten der Grundvorstellungen sprechen, die den Versuchen, eine Theorie aufzubauen, zugrunde liegen. Damit wollen wir uns begnügen.

Ausführliches weiteres Versuchsmaterial, das mit der Theorie in Einklang zu bringen noch nicht gelungen ist, finden die Leser in den vier umfangreichen Kapiteln des Buches von P. Pringsheim, auf die wir oben hingewiesen haben.

**Literatur.**

## Zu § 1.

- P. Pringsheim: Fluoreszenz und Phosphoreszenz im Lichte der neuen Atomtheorie. 2. Aufl. Berlin 1923.  
J. Franck u. P. Pringsheim: Fluoreszenz in Gasen (Übersicht). Naturwiss. 1923, S. 559.  
R. Ledoux-Lebard u. A. Dauvillier: La Physique des rayons X, S. 231—241. Paris 1921.

## Zu § 3.

- C. Füchtbauer: Phys. Zeitschr. 1920, S. 635.  
G. Cario u. J. Franck: Zeitschr. f. Phys. **11**, 161, 1922; **17**, 202, 1923.  
H. A. Stuart: Ebenda **32**, 262, 1925.  
W. Rump: Ebenda **31**, 901, 1925.  
H. Kopfermann: Ebenda **21**, 316, 1924.  
K. Donat: Ebenda **29**, 345, 1924.  
V. Thorsen: Die Naturwiss. 1923, S. 78.  
W. Grotrian: Zeitschr. f. Phys. **18**, 169, 1923.  
A. N. Terenin: Die Arbeiten des staatl. Opt. Inst. **4**, Jahrg. 32, 1925; Zeitschr. f. Phys. **31**, 26, 1925.  
E. Gross u. A. Terenin: Nature **116**, 280, 1925.  
R. W. Wood: Phil. Mag. (6) **50**, 761, 774, 1925.  
F. Paschen: Ann. d. Phys. (4) **45**, 625, 1914.

## Zu § 4.

- O. Oldenberg: Zeitschr. f. Phys. **18**, 1, 1923.  
L. Dunoyer: Le Radium **9**, 177, 209, 1912.

## Zu § 5.

- W. Steubing: Phys. Zeitschr. 1913, S. 887.  
K. Göggel: Ann. d. Phys. (4) **67**, 301, 1922.

## Dreizehntes Kapitel.

### Verschiedene Anwendungen der Bohrschen Theorie und der Quantenlehre.

**§ 1. Die chemische Affinität.** Die Bohrsche Theorie, die uns eine Vorstellung vom Bau des Atoms gegeben hat, und die mit ihr aufs engste verknüpfte Quantenlehre, die dieser Theorie zugrunde liegt, sind nicht nur in fast alle Gebiete der Physik eingedrungen, sondern haben auch in der Chemie eine gewaltige, beständig wachsende Bedeutung erlangt. Diese Wissenschaft befaßt sich vor allem mit Atomen und Molekülen, und daher ist es von vornherein klar, daß eine Lehre, die so viel Neues über diese Atome gebracht hat, auch für die Chemie als eine Art Offenbarung erscheinen, ihr einen Zufluß von neuen Ideen geben, neue weite Horizonte eröffnen und zur Entwicklung sowie Vertiefung der theoretischen Grundlagen beitragen mußte, mit denen diese Wissenschaft das von ihr erlangte, fast unübersehbare Versuchsmaterial zusammengefaßt und synthetisiert. Es ist ohne weiteres klar, daß wir der Anwendung der neuen Lehre auf die Chemie nur wenig Platz einräumen können und nur bei den Fragen verweilen werden, die für die Physik von Interesse sind. Ohne auf Einzelheiten einzugehen, und sich in jedem speziellen Falle auf ein oder zwei Beispiele beschränkend, werden wir unser Hauptaugenmerk auf die leitenden Grundgedanken und Tatsachen richten, durch die die Anwendungen der neuen, auf dem Boden der Physik entstandenen und zur Blüte gelangten Ideen auf die Chemie charakterisiert werden.

Vor allem bemerken wir, daß diese neuen Ideen ihre Kraft, ihre enorme wissenschaftliche Bedeutung hauptsächlich in der Anwendung auf zwei chemische Probleme erwiesen haben: auf die Frage nach der chemischen Affinität, d. h. nach der Entstehung von chemischen Verbindungen, und auf die Frage nach den photochemischen Erscheinungen. Mit diesen zwei Problemen werden wir uns hier fast ausschließlich befassen. Es wird sich für die Folge als von Nutzen erweisen, wenn wir hier zuerst eine Übersicht des von der Physik gegebenen Tatsachenmaterials bringen, das bei der Betrachtung der rein chemischen Fragen zur Anwendung kommen kann. Hier wollen wir auch auf die Nachteile und Lücken der neuen Lehre hinweisen, die die Anwendung der neuen Theorie auf die chemischen Erscheinungen hemmen

und viele wichtige Fragen nicht beantworten lassen. Wir beginnen also mit der Aufzählung der neuen wissenschaftlichen Errungenschaften, die auf dem Gebiet der chemischen Theorien Anwendung finden.

1. Die Bohrsche Theorie hat uns nicht nur ein Bild vom Bau der Atome vom Wasserstoff bis zum Uran gegeben, sondern auch erstmals die Kräfte gezeigt, die von den Atomen ausgehen, und zweitens die verschiedenartigen Veränderungen, denen die Atome und mit ihnen zugleich die soeben erwähnten Kräfte ausgesetzt sein können.

2. Die Bohrsche Theorie hat das Wesen der Valenz erklärt, indem sie diese der Zahl der Elektronen in der äußeren Elektronenschale des Atoms gleichsetzte.

3. Auf dem Boden der Bohrschen Theorie ist die ungeheure Bedeutung der Ordnungszahl des Elementes erwiesen worden.

4. Die Erscheinungen der Radioaktivität, die Versuche der Zertrümmerung der Atomkerne, die Entdeckung der Isotopen und der damit verbundene Beweis, daß alle Atomgewichte ganze Zahlen sind (Kap. 14), liefern reiches Material zur Entwicklung unserer Vorstellungen vom Wesen der chemischen Erscheinungen.

5. Die neuen Theorien beleuchten das Wesen und die Bedeutung des periodischen Systems der Elemente von D. J. Mendelejeff; sie haben die Frage nach den drei getrennt stehenden Triaden gelöst, haben vorausgesagt, daß die Zahl der möglichen seltenen Erden 14 beträgt und daß das Element von der Ordnungszahl 72 (Hafnium) ihnen nicht angehören kann.

6. Die neuen Ideen haben zu der Vorstellung von den Lichtquanten geführt, die die theoretische Erklärung einer ganzen Reihe verschiedenartiger Erscheinungen, zu denen auch die photochemischen gehören, vereinfacht.

7. Die neue Lehre hat zum Begriff der Elektronenaffinität (Kap. 5, § 5, II) geführt.

Neben diesen großen wissenschaftlichen Errungenschaften müssen wir auch auf die Schattenseiten hinweisen, die ihre Anwendung auf die Chemie erschweren. Hierher gehören folgende Tatsachen:

1. Es ist uns nicht bekannt, wie die Elektronenbahnen sogar in dem, nach dem Wasserstoff einfachsten Fall des Heliumatoms liegen. Die Gestalt dieser Bahnen, die von der Wechselwirkung der Elektronen abhängt, ist gleichfalls unbekannt; im einfachsten Falle des Heliumatoms haben wir es mit dem unlösbaren Dreikörperproblem zu tun.

2. Es ist uns die Struktur sogar des einfachsten  $H_2$ -Moleküls unbekannt.

3. Mit einiger Wahrscheinlichkeit kann man auf die Zusammensetzung der Kerne von verschiedenen Atomen hinweisen, d. h. nicht nur auf die in ihnen enthaltene Zahl der Elektronen und Protonen, sondern

auch auf die Zahl der Kombinationen aus vier Protonen und zwei Elektronen, als welche die  $\alpha$ -Teilchen, d. h. die Atomkerne des Heliums erscheinen. Doch über die gegenseitige Lage dieser Bestandteile der Atomkerne können wir bis jetzt nichts Positives sagen. Dies bezieht sich auch auf den einfachsten Fall der  $\alpha$ -Teilchen, die als Einzelteile im Kernbestande aller übrigen Atome vorhanden sind.

4. Die Theorie ist nicht imstande, die Veränderungen der Elektronenbahnen zu bestimmen, die stattfinden, wenn zwei Atome, ein Atom und ein Molekül oder zwei Moleküle einander nahekomen; insbesondere bezieht sich dies auf den Fall der sogenannten „Zusammenstöße“ der Atome und Moleküle untereinander, die bei verschiedenen Betrachtungen, verbunden mit der allgemeinen kinetisch-molekularen Theorie, eine so wichtige Rolle spielen.

Es muß jedoch hinzugefügt werden, daß alle diese Nachteile, diese noch ungelösten Fragen, zu den Details der neuen Theorie gehören, und daß sie in vielen Fällen der Anwendung dieser Theorien auf chemische Fragen keine große Rolle spielen. Es erweist sich, daß die oben angeführten Hauptpunkte, die mehr oder weniger feststehen, genügen, um eine ganze Reihe von Fragen der theoretischen Chemie zu lösen, oder wenigstens die Wege zu ebnen, die zu ihrer Lösung führen können.

Diesen Paragraphen widmen wir der Frage nach der chemischen Verwandtschaft, den Ursachen, die die Atome zwingen, sich chemisch zu binden und Moleküle zu bilden. Die Geschichte dieser Frage kann hier aus naheliegenden Gründen, von denen der wichtigste die mangelnden Kenntnisse des Autors ist, nicht dargelegt werden. Wir erwähnen nur, daß der unsterbliche J. J. Berzelius (1779—1848) zuerst eine elektrische Theorie der chemischen Affinität entwickelt hat, die durch lange Zeit die Wissenschaft beherrschte und die die Entstehung der Moleküle als Resultat der gegenseitigen Anziehung von ungleichnamig elektrisierten Atomen betrachtete. Diese Theorie ist später verlassen worden, wobei der eine Grund der war, daß sie keine Möglichkeit gab, das Entstehen von zweiatomigen Molekülen  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $Cl_2$  usw. zu erklären. Auf Vorschlag von R. Abegg bezeichnet man solche Atome als homopolare, im Gegensatz zu den heteropolaren, die aus zwei verschiedenen Atomen ( $HCl$ ,  $NO$  usw.) bestehen. Für die letzteren ist die Ungleichnamigkeit der Elektrisierungen nicht nur völlig verständlich, sondern wird auch durch die Erscheinungen der Elektrolyse (Bd. IV, 2, zweite Auflage, Kap. 5) bestätigt. Auf homopolare zweiatomige Moleküle läßt sich aber die elektrische Affinitätstheorie, so wie sie Berzelius entwickelt hat, nicht anwenden, um so mehr also auch nicht auf Moleküle, die aus drei oder noch mehr gleichen Atomen bestehen, wie z. B. auf das Ozonmolekül ( $O_3$ ) oder das Molekül der Schwefeldämpfe (bis zu  $S_8$ ). Wir erinnern daran, daß man in letzter Zeit die Existenz auch solcher homo-

polarer Moleküle, wie  $\text{He}_2$ ,  $\text{Hg}_2$  und  $\text{Cd}_2$ , zulassen mußte. Nachdem die Chemie sich von der Berzeliusschen Theorie losgesagt hatte, konnte sie auf die Frage nach dem Wesen der chemischen Affinität keine klare Antwort mehr geben, d. h. sie war nicht mehr imstande, die Art jener Kräfte anzugeben, die die Atome im Bestande des Moleküls zusammenhalten. Die Bezeichnung „chemische Verwandtschaft“, die nichts Klares enthält und in Wirklichkeit nur die Existenz einer unbekanntes Ursache konstatiert, die die Atome zwingt, sich zu verbinden, trat an die Stelle der konkreten Vorstellung, die der Theorie von Berzelius zugrunde lag. Doch mußte die Wissenschaft mit dieser unklaren Bezeichnung manipulieren und sie tat dies auch in recht freigebiger Weise. Es entstand auch der Begriff von der „Zahl der Affinitäten“, über die ein gegebenes Atom verfügt und die unter verschiedenen Umständen ungleich sein kann; die „Affinität“ selbst galt als eine Kraft unbekannter Art und Entstehung. Nicht selten stellte man sich diese Kräfte so vor, als besäßen sie in bezug auf das Atom völlig bestimmte Richtungen, d. h. als gingen sie von bestimmten Punkten der Atomoberfläche aus. Dies bezog sich z. B. auf das Kohlenstoffatom, dessen vier Affinitäten auf die vier Ecken eines Tetraeders bezogen wurden, das auf irgend eine Weise mit dem Kohlenstoffatom zusammenhängen sollte.

Heute steht vor uns Berzelius redivivus; kein Zweifel möglich, die geheimnisvollen Kräfte der chemischen Affinität sind elektrische Kräfte, Kräfte der Wechselwirkung jener Ladungen, aus denen die Atome zusammengesetzt sind. Es entsteht die interessante Frage: woher konnte sich die elektrische Theorie von Berzelius in der Wissenschaft nicht halten, während die neue, gleichfalls elektrische Theorie sofort festen Fuß gefaßt hat und wenigstens in ihren Grundvorstellungen keine Zweifel aufkommen läßt? Worin besteht der Kern jenes Gedankens, durch den sich die beiden Theorien, die alte und die neue, voneinander unterscheiden und der der neuen Theorie ein enormes Übergewicht verleiht? Es ist nicht schwer, darauf eine präzise Antwort zu geben. Der prinzipielle Unterschied besteht in folgendem. Die alte Theorie stellte sich die elektrischen Kräfte als vom Atom ausgehend vor, das etwas Ganzes, Unteilbares sein sollte; die neue Theorie lehrt, daß diese Kräfte von allen Bestandteilen des Atoms, die zuweilen sehr zahlreich sind, ausgehen. Das Gesamtergebn hängt von der Gesamtheit aller Kräfte der Wechselwirkung zwischen den Bestandteilen der Atome, aus denen das Molekül besteht, ab. Von Bohrs Vorstellungen ausgehend, sagen wir, daß die chemische Verwandtschaft, also die Kraft, die die Atome zusammenhält, von den Kernen und Elektronen, aus denen diese Atome aufgebaut sind, ausgeht. Dieses scheinbar so einfache



Bild wird aber komplizierter, und seine praktische Anwendbarkeit leidet unter folgenden Umständen:

1. Die Bestandteile des Atoms stellen weder der Zahl noch der Lage nach etwas Unveränderliches dar. Wie wir wissen, kann die Zahl der Elektronen im gegebenen Atom abnehmen, zuweilen auch größer werden, wenn ein oder mehrere Elektronen verlorengehen oder neue Elektronen hinzukommen. Daher muß man die Möglichkeit, daß Elektronen von dem einen der zwei Atome, die sich verbinden, auf das andere übergehen, im Auge behalten.

2. Ändern kann sich auch die Verteilung der Elektronen in einem gegebenen Atom. Wir wissen, daß die Elektronen der äußeren Schale von ihren normalen Bahnen auf andere mögliche Bahnen übergehen können, wenn das Atom erregt ist. Außerdem muß auch beachtet werden, daß die gegenseitige Annäherung von zwei Atomen eine Deformation der Elektronenbahnen im Gefolge haben muß.

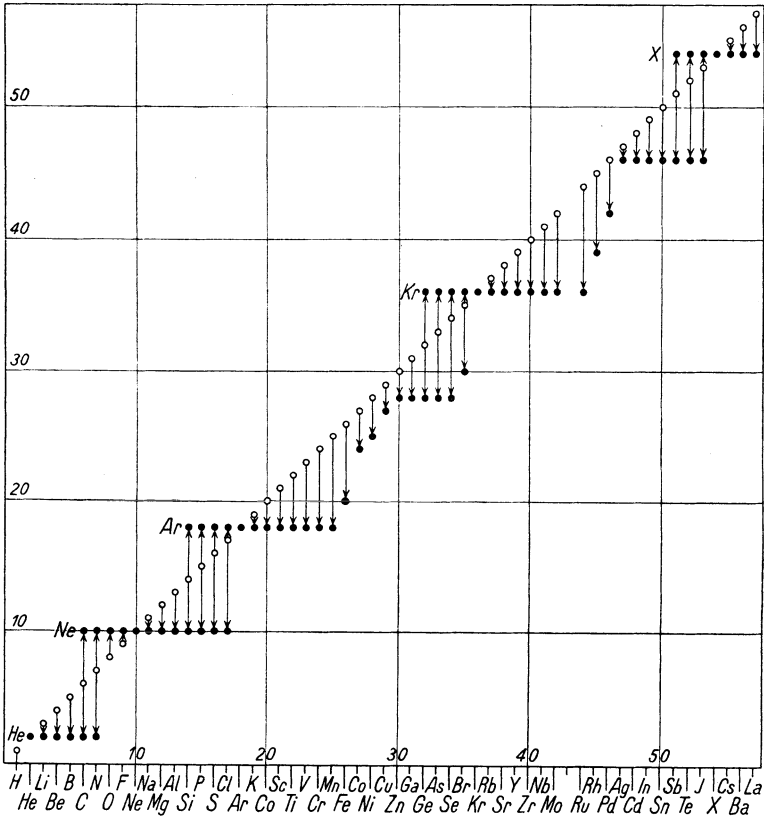
Daraus folgt, daß jene zwei Systeme von elektrischen Ladungen, als welche die zwei Atome, die sich chemisch verbunden haben, erscheinen, sich von denselben zwei Systemen, wenn sie weit voneinander entfernt sind, d. h. von denselben Atomen im Normalzustand, sehr wesentlich unterscheiden können. Erinuert man sich jetzt daran, daß wir weder von der Lage der Elektronenbahnen noch von ihrer Form und auch nicht von den Veränderungen, die eine gegenseitige Annäherung von zwei Atomen mit sich bringt, klare Vorstellungen besitzen, so ersieht man sofort, daß von der neuen Theorie genaue Angaben für jeden einzelnen Fall einer Verbindung, wenn auch nur zweier Atome, geschweige denn in Fällen von komplizierteren Molekülen, nicht zu erwarten sind. Die Physik kann stolz darauf sein, daß sie eines der Grundprobleme der Chemie gelöst hat, indem sie das Wesen der geheimnisvollen chemischen Affinität aufdeckte. Daraus, daß die von ihr geschaffene Theorie sich vorläufig nur in einfachen Fällen zurechtfindet, kann ihr kein Vorwurf gemacht werden. Wir werden später sehen, daß die Versuche in dieser Richtung schon jetzt ziemlich weit gehen und tief in das Gebiet der zusammengesetzten organischen Verbindungen eingreifen.

Wir erinnern daran, daß man bereits seit langem von elektro-positiven und elektronegativen Elementen spricht. Zu den ersteren zählt man die Elemente, die sich leicht positiv elektrisieren lassen, d. h. eines oder mehrere Elektronen leicht abgeben; bei der Elektrolyse bewegen sie sich nach der Kathode. Dazu gehören die Elemente der drei ersten Gruppen im periodischen System; sie geben die Elektronen der äußeren Schale ab, d. h. die wertigen Elektronen. So geben vor allem die Alkalien ein Elektron, die Erdalkalien zwei Elektronen usw. ab. Als elektronegativ bezeichnet man die Elemente, deren Atome sich leicht Elektronen zugesellen; bei der Elektrolyse

scheiden sie sich auf der Anode aus. Hierher gehören die Elemente der Gruppen VII (Haloide), VI und V des periodischen Systems, die in der äußeren Schale entsprechend 7, 6 und 5 Elektronen besitzen. Sie gesellen sich leicht in der gleichen Reihenfolge 1, 2 und 3 Elektronen bei, so daß die Sache auf ein Ausfüllen der äußeren Schale hinausläuft, wobei die Zahl der Elektronen in dieser Schale bis auf acht gebracht wird. In elektropositiven Elementen dagegen sehen wir das Bestreben zur völligen Befreiung der äußeren Schale von den Elektronen. Es erweist sich jedoch, daß wir in beiden Fällen das gleiche Resultat haben, gewissermaßen ein Streben nach dem gleichen Ziele, nämlich nach der Herstellung einer äußeren Schale, die 8 Elektronen enthalten soll. Für die elektronegativen Elemente ist dies offenbar; dasselbe bezieht sich aber auch auf die elektropositiven, denn das Verschwinden der äußeren Schale im normalen Atom führt zu einer solchen Struktur desselben, bei der die neue äußere Schale gefüllt ist, d. h. 8 Elektronen enthält. Abgesondert stehen die Elemente der VIII. Gruppe, d. h. die trägen Gase, in deren normalen Atomen die äußere Schale bereits gefüllt ist (2 Elektronen beim He, 8 bei den übrigen). Das Bestreben der einen Atome, Elektronen abzugeben, der anderen, sich solche zuzugesellen, kann folgendermaßen geeint formuliert werden: die Atome sowohl der elektropositiven als auch der elektronegativen Elemente sind bestrebt, ihren Elektronenschalen die Struktur zu geben, wie sie die trägen Gase besitzen, und die dadurch charakterisiert ist, daß die äußere Schale 8 Elektronen besitzt. Es verbleibt jedoch ein wesentlicher Unterschied. Die trägen Gase, deren äußere Schale gefüllt ist, befinden sich im normalen Zustand; an entfernten Punkten ist die Spannung des elektrischen Feldes ihrer Atome gleich Null. Die Atome der anderen Elemente aber erscheinen, nachdem sie den Atomen der trägen Gase analog geworden sind, als elektrisiert, denn in elektropositiven Elementen bekommt der Atomkern das Übergewicht über die Elektronenschalen, und in elektronegativen haben wir das Umgekehrte. Dies bedeutet, daß die veränderten Atome auch in Punkten, die von ihnen weit entfernt sind, elektrische Felder erzeugen. W. Kossel hat als erster auf Grund der Bohrschen Theorie das Entstehen der Moleküle aus Atomen erklärt. Im Jahre 1916 veröffentlichte er eine umfangreiche Abhandlung (133 S.), in der er seine neuen Ansichten entwickelte und ihre Anwendbarkeit auf zahlreiche Fälle der anorganischen chemischen Verbindungen zeigte. 1919 erschien von ihm eine Schrift, in der er die hauptsächlichsten Grundgedanken seiner Theorie kurz darlegte. Diese Schrift bildete 1921 zusammen mit einer anderen Abhandlung über Röntgenstrahlen den Inhalt eines kleinen Buches. Wir begnügen uns mit relativ wenigem, das wir jener kurzen Schrift entnehmen. W. Kossel hat eine sehr

interessante Zeichnung gegeben, die das Streben der Atome nach dem Typus der trägen Gase anschaulich darstellt. Wir bringen diese Zeichnung in Fig. 67. Hier sind die Abszissen die Ordnungszahlen  $Z$  der Elemente von H bis La ( $Z = 57$ ); die Ordinaten zeigen die Zahl der Elektronen, die die Kerne der Atome dieser Elemente umgeben. Da diese Zahl ebenfalls gleich  $Z$  ist, so erhält man eine Gerade, die Diago-

Fig. 67.



nale eines Quadrats, in dem sich die ganze Zeichnung befindet. Auf dieser Geraden liegen symbolisch die Atome in ihrem normalen Zustand; sie sind mit weißen Kreisen bezeichnet, mit Ausnahme der Atome der trägen Gase He ( $Z = 2$ ), Ne (10), A (18), Kr (36) und X (54), die auf der Diagonale durch schwarze Kreise vermerkt sind. Die Zahl der Elektronen in den Atomen der trägen Gase ändert sich nicht, daher können die schwarzen Kreise sich von der Diagonale nicht entfernen. Bei allen anderen Atomen kann sich die Zahl der Elektronen

(Ordinate) ändern, wobei sich die ihnen entsprechenden Kreise nach oben oder nach unten verschieben, je nachdem, ob die Zahl der Elektronen zu- oder abnimmt. In der Zeichnung sind die für jedes Atom größtmöglichen Verschiebungen dargestellt, die der Höchstzahl der Elektronen, welche das Atom abgeben oder sich zugesellen kann, entsprechen. Die Enden dieser Verschiebungen sind mit schwarzen Kreisen versehen. Wie wir sehen, kann eine Reihe von Atomen Elektronen nur verlieren; für sie sind die Verschiebungen nur nach unten gerichtet, und die schwarzen Kreise liegen nur unter den weißen. Hierher gehören Li, Be, B, Na, Mg, Al, alle Atome von K bis Ga ( $Z = 19$  bis 31), von Rb bis Sn ( $Z = 37$  bis 50), endlich Cs, Ba und La. Eine andere bedeutend kleinere Reihe von Atomen kann Elektronen nur sich zugesellen; die Verschiebungen sind nur nach oben gerichtet, und die schwarzen Kreise liegen nur über den weißen. Hierher gehören nur O und F. Für viele Atome ist jedoch sowohl eine Vergrößerung als auch Verminderung der Elektronenzahl möglich, d. h. Verschiebungen finden nach oben und nach unten statt, so daß man zwei schwarze Kreise, über und unter der Diagonale, d. h. dem weißen Kreise, hat. Hierher gehören C, N, Si, P, S, Cl, Ge, As, Se, Br, Sb, Te und J. Die Atome dieser Elemente können Elektronen der äußeren Schale abgeben oder ihre Zahl bis auf 8 ausfüllen.

Wie gesagt, bestimmen die Enden der mit schwarzen Kreisen versehenen vertikalen Linien die Grenzzustände, denen die Atome zustreben, indem sie Elektronen abgeben, oder sich zugesellen. Wie wir sehen, liegen eine große Zahl von diesen schwarzen Kreisen auf fünf horizontalen Linien, deren Ordinaten den Ordinaten der trägen Gase gleich sind; die Zeichen der letzteren sind an den linken Enden dieser horizontalen Linien vermerkt (He, Ne, Ar, Kr und X), während die trägen Gase als solche durch einzelne schwarze Kreise (ohne vertikale Linien) auf der Diagonale der Zeichnung dargestellt sind. Sehr anschaulich wird hier das Bestreben der Atome, den trägen Gasen gleich zu werden, bestätigt. Die Atome von Li, Be, B, C und N sind bestrebt, dem Helium gleich zu werden; die Atome von C bis F und von Na bis Cl streben dem Neontyp zu; von Bi bis Cl und von K bis Mn — dem Argontypus; von Ge bis Br und von Rb bis Ru — dem Kryptotypus; die Atome Sb, Te, J, Cs, Ba und La — dem Xenontypus. Wir sehen, daß die Atome einiger Elemente zweien trägen Gasen, zwischen denen sie im periodischen System liegen, zustreben können. Hierher gehören C und N, die sowohl dem Heliumtypus als auch dem Neontypus zustreben können, ferner Bi, P, S und Cl — dem Neon und Argon. Weitere Beispiele gibt es nicht, da die Entfernungen vom Ar bis zum Kr und vom Kr bis zum X zu groß sind, als daß ein und dasselbe Atom bis zum Ar und zum Kr oder bis zum Kr und dem X gelangen könnte. Es ist von Interesse, daß alle

Atome, die sich Elektronen beigeesellen, bis zu einem der trägen Gase gelangen.

Unter den Atomen, die Elektronen verlieren, erblicken wir zwei Gruppen, die, ohne das träge Gas zu erreichen, in ihren Grenzzuständen eine gleiche Zahl von Elektronen haben, so daß ihre unteren schwarzen Kreise auf horizontalen Linien liegen. Hierher gehören die Gruppen Zn, Ga, Ge, As, Sc und Ag, Cd, Zn, Sn, Sb, Te, J. Eine besondere Rolle spielen Fe, Co, Ni, Cu, Rh, Pd, Ag, die diesen Regeln nicht gehorchen; für Fe, Co, Ni, Rh und Pd nimmt das nicht Wunder, wenn man an ihre Lage im periodischen System denkt.

**§ 2. Chemische Verbindungen.** Es ist im letzten Paragraphen gezeigt worden, welche Antwort die Bohrsche Theorie auf die Frage nach dem Wesen der chemischen Verwandtschaft gibt und welche ungleichen Änderungen im Bau der Atome verschiedener Elemente sie angibt. Jetzt müssen wir die Frage nach dem Entstehen der Moleküle klären, wobei wir die möglichen Änderungen der Atome im Auge behalten und außer elektrischen keinerlei Kräfte zulassen. Diese Kräfte gehen von allen Bestandteilen der sich verbindenden Atome aus, wobei man zu beachten hat, daß es fast für jedes Atom mehrere verschiedene Zustände gibt, die sich voneinander durch die Zahl der Elektronen, die das neutrale Atom verlieren oder gewinnen kann, unterscheiden. Die Zahl der möglichen Zustände ein und desselben Atoms kann theoretisch acht erreichen; es kann sowohl alle Elektronen der äußeren Schale verlieren, als auch ihre Zahl bis auf acht ausfüllen. Man ersieht aus Fig. 67, daß acht Zustände theoretisch z. B. für Atome von C, N, Si, P, S, Cl, Ge, As, Se, Ru, Sb, Te, J möglich sind.

Betrachten wir die Frage nach den allgemeinen Bedingungen, unter denen zwei Atome sich „chemisch“ verbinden, mit anderen Worten, unter denen sie sich mit den elektrischen Kräften, die von ihren Kernen und von den um diese Kerne kreisenden Elektronen ausgehen, gegenseitig anziehen. Wir sahen, daß eine besondere Rolle der Frage nach dem Entstehen der homopolaren zweiatomigen Moleküle ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$  usw.) zufällt. Die Unmöglichkeit, diese Frage zu lösen, war eine der Ursachen, woher man die elektrische Theorie von Berzelius zu verlassen gezwungen war. Diese Theorie ging aber von der Vorstellung aus, daß zwei Atome, die sich verbinden, ungleichnamige Ladungen besitzen und daß schließlich ein zweiatomiges Molekül asymmetrisch gebaut sein muß. Bei zwei gleichen Atomen konnte man sich einen Grund für solche Asymmetrie nicht vorstellen. Die neue Theorie gibt eine prinzipielle, sehr einfache Lösung dieser Frage: die Bestandteile der beiden Atome üben aufeinander Wechselwirkungen aus, und diese Teile können eine solche neue Lage einnehmen, bei der sie alle

zusammen ein stabiles, völlig symmetrisch aufgebautes Ganzes bilden. Leider muß sich die Wissenschaft vorläufig mit dieser prinzipiellen Lösung der Frage begnügen, d. h. es ist der Weg gezeigt, auf dem nach den Lösungen der Spezialfälle zu suchen ist. In Kap. 3, § 5 wurde der Versuch, ein  $H_2$ -Molekül (siehe Fig. 7) aufzubauen, dargelegt; er mußte verlassen werden. Das ist jedoch nicht von Wichtigkeit; die Lösung wird für  $H_2$ , sowie für  $N_2$ ,  $O_2$  usw. gefunden werden. Wesentlich ist, daß die homopolaren Moleküle für die neue Theorie keinen Stein des Anstoßes darstellen, wie es für die Theorie von Berzelius der Fall war, mit deren Grundbegriffen die Existenz dieser Moleküle offenbar nicht in Einklang zu bringen war.

Wir unterstreichen einen für uns wesentlichen Umstand. Es war in § 1 gesagt, daß man sich bis vor kurzem noch zuweilen die Affinitätskräfte so vorstellte, als wären sie in bezug auf das gegebene Atom auf bestimmte Art lokalisiert, d. h. als gingen sie aus einigen besonderen Punkten der Oberfläche dieses Atoms (Atom  $C$ ) aus. Die neue Theorie betrachtet das elektrische Feld des Atoms in irgend einem äußeren Punkt als das Resultat einer vektoriiellen Summierung von Feldern, die von allen Bestandteilen des Atoms erregt werden. Wäre uns die Lage aller Elektronenbahnen nicht nur im normalen, d. h. elektrisch neutralen Atom, sondern auch in einem, das eine gewisse Zahl von Elektronen verlor oder sich zugesellte, bekannt, so könnten wir die Spannung des elektrischen Feldes in einem beliebigen Punkte außerhalb des Atoms bestimmen. Es läßt sich die Möglichkeit nicht bedingungslos von der Hand weisen, daß es sich dabei in einigen Spezialfällen erweisen könnte, daß in bestimmten Richtungen das Feld eine besonders hohe Spannung besitzt. Eine solche Annahme erscheint nicht sehr wahrscheinlich, wenn man nicht gerade Punkte betrachtet, die dem Atom sehr naheliegen. Es ist offenbar, daß bei jeder Elektronenzahl die Bahnen sich so lagern werden, daß das ganze Atom ein stabiles System bildet; ein solches wird aber wahrscheinlich einen hohen Grad von Symmetrie besitzen und der vollkommenen Isotropie nahekommen. Übrigens bleibt diese Frage offen. Uns interessiert aber besonders der Fall, wo ein Atom auf irgend einem Wege die Charakteristik eines Atoms der trägen Gase erlangt, so daß seine äußere Elektronenschale gefüllt ist. In diesem Falle ganz besonders erscheint es als völlig unwahrscheinlich, daß es Richtungen maximaler Feldspannung geben kann.

Wir wenden uns zu den heteropolaren zweiatomigen Molekülen. Es ist leicht zu verstehen, daß zwei neutrale Atome sich wohl kaum verbinden, d. h. von den aus ihnen ausgehenden elektrischen Kräften in nahem Abstand zusammengehalten werden können. Obwohl das elektrische Feld, das weit vom neutralen Atom entfernt zweifellos gleich Null ist, in der Nähe desselben eine endliche Größe besitzen kann, läßt

sich doch schwer annehmen, daß diese Felder für jedes Paar von Atomen, die sich tatsächlich verbinden, ungleichnamig wären und über die erforderliche hohe Spannung verfügten. Es muß als Grundlage angenommen werden, daß Atome, die sich verbinden, stets elektrisiert sind, und zwar ungleichnamig. Das Entstehen dieser Elektrisierung können wir uns nicht anders vorstellen, als in Form eines Übergangs eines oder mehrerer Elektronen von einem der zwei sich verbindenden Atome zum anderen. Die Zahl der übergehenden Elektronen wird bestimmt durch das oben betrachtete Bestreben der Atome, durch Abgabe aller (wertigen) Elektronen der äußeren Schale, oder durch Ergänzung ihrer Zahl bis auf acht den trägen Gasen gleich zu werden. Gleiches bezieht sich auch auf den Fall der mehratomigen Moleküle, die nur zweierlei Art Atome besitzen, wie etwa  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  usw. Die Zahl der Elektronen, die von allen Atomen der einen Art abgegeben werden, muß gleich sein der Zahl der Elektronen, die alle Atome der anderen Art gewinnen. Oben ist eine Reihe von Elementen angeführt worden, deren Atome sowohl Elektronen abgeben, als auch sich zugesellen können.

Aus diesen Darlegungen folgt, daß der Vorgang der chemischen Verbindung aus zwei Teilen besteht. Atome, die sich vielleicht zufällig bei der Wärmebewegung nahegekommen sind, werden zuerst, infolge des Übergangs der Elektronen von dem einen Atom zum anderen, ungleichnamig elektrisiert, und darauf erst durch die entstandenen elektrischen Felder miteinander verknüpft, d. h. chemisch verbunden. Es zeigt sich, daß in sehr vielen Fällen der Verlust oder Gewinn von Elektronen die Elemente dem Typus der trägen Gase entgegenführt. W. Kossel weist auf den scheinbaren Paradoxismus des Resultats: damit Elemente, die uns als chemisch sehr tätig bekannt sind, tatsächlich in chemische Reaktion treten können, müssen sie zuerst einem der trägen Gase, die sich durch völligen Mangel an chemischer Tätigkeit auszeichnen, analog werden! Die elektrische Polarität der Atome, die zum Bestand des Moleküls gehören, tritt in den Erscheinungen der Elektrolyse klar zutage, besonders klar aber nur für die nächsten Nachbarn der trägen Gase im periodischen System, d. h. einerseits für die Alkalien und Erdalkalien, andererseits für die Haloide und die Elemente der sechsten Gruppe. Die Atome der ersten zwei Gruppen können Elektronen (eines und zwei) nur verlieren; unter den Haloiden und den Elementen der sechsten Gruppe befinden sich solche, die sowohl Elektronen gewinnen (1 oder 2) als auch verlieren (bis zu 7 oder 6) können.

Wir haben die Grundlagen der neuen Lehre von der Entstehung der Moleküle aus Atomen ausführlich dargelegt. Die Anwendung dieser Theorie auf Spezialfälle gehört bereits in das Gebiet der Chemie

und tritt mithin aus dem Rahmen dieses Buches. Daher müssen wir uns mit wenigem begnügen. W. Kossel bringt als erstes Beispiel für die Anwendung der neuen Theorie folgende zwei Reihen von Verbindungen:

Haloide . . . . .	NaCl	MgCl <sub>2</sub>	AlCl <sub>3</sub>	SiCl <sub>4</sub>	PCl <sub>5</sub>	SF <sub>6</sub>	—
Oxyde . . . . .	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .

Man muß diese Verbindungen mit der Fig. 67 vergleichen. In der ersten Reihe nimmt jedes Haloidatom ein Elektron auf, wobei Cl dem Argon und F dem Neon gleich werden. Andere Atome aber geben 1, 2, 3, 4, 5 und 6 Elektronen ab, wenn man von Na (1) bis S (6) wandert. Sie alle werden dabei dem Neon gleich. In der zweiten Reihe nimmt jedes O-Atom 2 Elektronen auf und wird ebenfalls dem Neon gleich. Andere Atome, die mit denen in der ersten Reihe identisch sind, verlieren 1 bis 6 Elektronen; Cl verliert 7 Elektronen und wird ebenfalls dem Neon gleich, während es in den Verbindungen der ersten Reihe dem Argon gleich war. Man überzeugt sich leicht, daß in allen Verbindungen der zweiten Reihe die Atome der einen Art so viel Elektronen abgeben, wieviel die Atome der zweiten Art (d. h. die O-Atome) sich ihrer zugesellen. Ohne vorläufig weitere Beispiele anzuführen, kann man sagen, daß 11 Elemente von C ( $Z = 6$ ) bis Cl ( $Z = 17$ ) gewissermaßen vom Neon angezogen werden; die gleiche Zahl von Si (14) bis Mn (25) strebt dem Argon zu, 12 Elemente von He (32) bis Ru (44) dem Krypton; das Atom des letzteren (Ru) verliert 8 Elektronen und bildet die Verbindung RuO<sub>4</sub>. Endlich gehören zur Gruppe des Xenons die Elemente von Sb (51) bis La (57). Dies sind die 4 Gruppen, die in Fig. 67 die horizontalen Reihen der schwarzen Kreise ergeben. Alle Atome einer der vier Reihen haben in den Molekülen die gleiche Zahl von Elektronen, doch ist die Intensität ihrer chemischen Wirkung verschieden. Dies erklärt sich damit, daß ihre Kerne ungleich sind, infolgedessen auch die von diesen Atomen hervorgerufenen elektrischen Felder verschiedene Intensität besitzen.

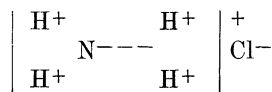
W. Kossel betrachtet (in der oben erwähnten kurzen Abhandlung) ferner die sogenannten komplexen chemischen Verbindungen. Zu diesen gehören die Verbindungen von zwei Molekülen, von denen jedes gewissermaßen als vollendet, zu weiteren Verbindungsreaktionen unfähig erscheint, denn alle Atome, die zu ihrem Bestand gehören, haben die ihnen eigenen „Verwandtschaften“ erschöpft. Die alte Theorie, welche die Affinitäten symbolisch durch Striche bezeichnete, konnte das Entstehen von solchen komplexen Verbindungen nicht erklären. Eines der einfachsten Beispiele ist die Verbindung von NH<sub>3</sub> und HCl. Im ersteren hat N in der äußeren Schale fünf Elektronen, denen sich drei von H<sub>3</sub> zugesellen; im zweiten geht ein Elektron von H zu den sieben



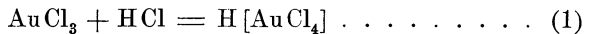
Chlorelektronen über. Auf diese Weise wird N dem Neon und Cl dem Argon gleich; so lehrt die neue Theorie. Die alte Theorie mißt dem Stickstoff drei Affinitäten, dem Wasserstoff und dem Chlor je eine zu und schreibt symbolisch



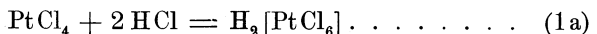
Es gibt aber eine stabile Verbindung  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (Salmiak), in der die  $\text{NH}_4$ -Gruppe in neutralem Zustand zwar nicht existiert, doch bei der Elektrolyse als selbständiges Kation erscheint und unter dem Namen Ammonium in einer großen Zahl von chemischen Verbindungen auftritt, indem es eine Rolle analog den Alkalien spielt. Für die neue Theorie ergibt die Existenz der Verbindung  $\text{NH}_4\text{Cl}$  keine Schwierigkeiten. Neutrale Moleküle (z. B.  $\text{NH}_3$  oder  $\text{HCl}$ ) müssen eine gleiche Menge von beiden Elektrizitäten enthalten, können deshalb, wie es scheinen müßte, im umgebenden Raume kein elektrisches Feld hervorrufen und müßten zu weiteren chemischen Verbindungsreaktionen unfähig sein. Die Sache ist aber die, daß die Moleküle aus Ionen bestehen, und Ionen wirken aufeinander stets mit elektrischen Kräften ein. Es ist daher nicht verwunderlich, daß die Ionen des einen Moleküls auf die Ionen des anderen einwirken, sie anziehen. Daraus folgt schon, daß zwei Moleküle nur dann eine komplexe Verbindung bilden können, wenn sie beide heteropolare Struktur besitzen. Einem  $\text{NH}_3$ -Molekül kann sich kein H-Atom des  $\text{H}_2$ -Moleküls zugesellen, denn dieses ist homopolar und die Atome sind keine Ionen. Aber im  $\text{NH}_3$ -Molekül kann das  $\text{N}^{---}$ -Ion ein  $\text{H}^+$ -Ion anziehen, das zum Bestand des  $\text{H}^+\text{Cl}^-$ -Moleküls gehört, wobei sich eine Gruppe  $\text{N}^{---}\text{H}_4^+$  oder einfacher ein  $(\text{NH}_4)^+$ -Ion bildet; dieses zieht das  $\text{Cl}^-$ -Ion an und bildet das neutrale Molekül  $\text{NH}_4\text{Cl}$  oder, genauer ausgedrückt,  $\text{N}^{---}\text{H}_4^+\text{Cl}^-$ , nach dem Schema



Ein anderes Beispiel, das W. Kossel als polares Spiegelbild des vorhergehenden bezeichnet, gibt die komplexe Verbindung



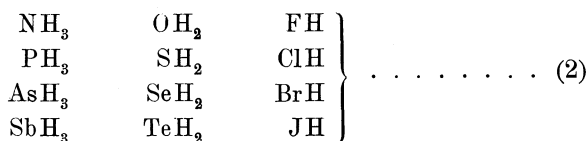
in der vom  $\text{HCl}$ -Molekül sich dem anderen Molekül nicht H, sondern Cl zugesellt. Analog haben wir



Hier stellen die Gruppen  $(\text{AuCl}_4)^-$  und  $(\text{PtCl}_6)^{--}$  etwas Ganzes (komplexes), dem Ammonium  $(\text{NH}_4)^+$  analoges, dar; das sind Anionen, denen die Kationen  $\text{H}^+$  entsprechen. Die beiden angeführten Verbindungen

besitzen offenbar den Charakter von Säuren; die alte Theorie, mit ihrer bestimmten Zahl von Kräften, die von jedem Atom ausgehen, konnte kein Schema dieser beiden Verbindungen geben. Schon A. Werner, der auf dem Gebiet der komplexen Verbindungen so viel gearbeitet hat, zeigte, daß ihre Struktur auf eine in allen Richtungen gleichmäßige Wirkung der Atome hinweist, nicht aber auf eine bestimmte Zahl von Kräften, die von jedem Atom ausgehen. Das war lange vor dem Erscheinen der Bohrschen Theorie, die diesen Gedanken aufs glänzendste bestätigte und auch die Herkunft dieser elektrischen Kräfte, die von allen Bestandteilen des Atoms ausgehen, zeigte. Die Zahl (Valenz), die nach der alten Theorie angab, wieviel Kräfte von den Atomen ausgehen, zeigt in der neuen, wieviel Elektronen das Atom abgeben oder aufnehmen kann. Als Grundbedingung erscheint nach der neuen Theorie für jedes neutrale Molekül die Gleichheit der Ladungen der zwei Elektrizitäten, und dieser Bedingung genügen  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und die zwei anderen erwähnten komplexen Verbindungen.

Wir betrachteten bis jetzt hauptsächlich die Rolle, die die äußere Elektronenschale, d. h. die Zahl der Elektronen spielt, die diese Schale abgeben oder aufnehmen kann; von dieser Zahl hängt die Elektrisierung des Atomkerns ab. Eine weitere Erklärung für die Einzelheiten der Bildung von komplexen Verbindungen erhält man, wenn man die relative Größe der vom Atomkern ausgehenden Kraft ins Auge faßt. Diese Kraft ist um so größer, je größer die Elektrisierung des Kernes, d. h. je größer die Valenz des Elements und folglich auch die Zahl der Elektronen, die das Atom abgeben oder aufnehmen kann. W. Kossel weist auf einen zweiten wichtigen Faktor — die Größe des Atoms — hin. Je kleiner diese ist, um so näher kann das andere Atom an den Kern des ersten herankommen und mit um so größerer Kraft kann es angezogen werden. Betrachten wir das oben angeführte Beispiel (1); warum geht Cl zu  $\text{AuCl}_3$  über und verbleibt nicht im H-Atom? Die Antwort lautet: weil das Au-Atom dreimal so stark geladen ist wie das H-Atom und weil deshalb auch entsprechend die Kraft, die auf  $\text{Cl}^-$  einwirkt, vergrößert ist. W. Kossel bringt folgende Tabelle für die Wasserstoffverbindungen der Elemente, die an den Enden der Perioden liegen (Gruppe V, VI und VII).



Geht man von rechts nach links, so nimmt die Ladung des Kernes des Atoms, das sich mit dem Wasserstoff verbindet, ab; durchschreitet man eine vertikale Reihe von oben nach unten, so wird das Volumen

des Atoms größer. Beides muß die Fähigkeit, komplexe Verbindungen zu bilden, vermindern. Besonders groß ist diese Fähigkeit beim  $\text{NH}_3$ , was auch dazu geführt hat, den Begriff des Ammoniums  $\text{NH}_4$  einzuführen. Gleiche Überlegungen wendet W. Kossel auch auf verschiedene Oxyde an, in denen jedes O-Atom dem Atom des anderen Elements zwei Elektronen abgibt.

Wir haben lange nicht alles erschöpft, was die kurze Abhandlung von W. Kossel enthält, ganz abgesehen vom gewaltigen Material, das er in seiner ersten umfangreichen Schrift auf 133 Seiten zusammengestellt hat. Seit dem Erscheinen dieser Arbeit hat sich eine umfangreiche Wissenschaft von der Anwendung der Elektronen- und der Quantentheorie auf die Chemie, und zwar nicht nur die anorganische, sondern auch die organische, entwickelt. Im Sommer 1923 hat die Faraday-Gesellschaft in Cambridge (am 13. und 14. Juli) eine Diskussion über das Thema „die Elektronentheorie der Valenz“ veranstaltet. Die auf dieser Versammlung verlesenen zahlreichen Berichte (nicht einmal alle) und die daraus entstandenen Diskussionen sind in der von der Gesellschaft herausgegebenen Zeitschrift veröffentlicht, wo sie 93 Seiten einnehmen; davon sind 59 den Fragen der organischen Chemie gewidmet. Als Referenten bei dieser Diskussion traten G. N. Lewis, R. H. Fowler, N. V. Sidgwick in der anorganischen Chemie, T. M. Lowry, R. Robinson, E. K. Rideal u. a. in der organischen auf.

Um die Richtung zu charakterisieren, in der heute die weitere Entwicklung der von uns berührten Fragen fortschreitet und die für die Physik von großem Interesse ist, bringen wir die Titel von drei interessanten Untersuchungen, die im Jahre 1925 erschienen sind. Die Autoren zweier von ihnen sind M. Born und J. Franck: „Über die Dissipation der Wärme in chemischen Reaktionen“ und „Die Quantentheorie und das Entstehen der Moleküle“. Die dritte stammt von M. Polanyi und E. Wigner: „Das Entstehen und der Zerfall der Moleküle“.

**§ 3. Die Photochemie.** In Bd. II waren die § 3 und 4 des 8. Kap. der Frage nach den chemischen Wirkungen des Lichtes gewidmet. Es versteht sich von selbst, daß unsere Aufgabe nicht in der Darlegung der weiteren experimentellen Resultate bestehen kann, deren Gesamtheit heute den Gegenstand eines umfangreichen Teiles der Chemie bildet. In diesem Buche kann für uns nur die Anwendung auf die photochemischen Erscheinungen jener neuen physikalischen Lehren von Interesse sein, die mit dem Namen Bohr und mit der Quantentheorie zusammenhängen. Die Photochemie, als chemische Wissenschaft, hat ein enormes Versuchsmaterial aufgespeichert; die neue Theorie vom Bau des Atoms soll im Verein mit der Quantentheorie des Lichtes vor-

läufig wenigstens die photochemischen Grundgesetze der Photo-lyse und der Photosynthese, d. h. der chemischen Zersetzung und der Verbindung von Stoffen, erklären.

Eine photochemische Reaktion kann offenbar nur in dem Falle erfolgen, daß der gegebene Stoff Lichtenergie absorbiert. Ferner haben wir das Gesetz von Bunsen und Roscoe: die Menge des Stoffes, in dem die Reaktion stattgefunden hat, ist proportional der Intensität und der Wirkungsdauer des Lichtes, d. h. proportional der Menge der einfallenden, und folglich auch der absorbierten Strahlungsenergie. Hier ist die Rede von einer besonderen Art Absorption, bei der die absorbierte Energie auf die Erzeugung einer chemischen Reaktion verbraucht wird, während bei der gewöhnlichen Absorption, sofern sie keine Photo-lumineszenzerscheinung hervorruft, eine Umwandlung der Strahlungsenergie in Wärmeenergie stattfindet. So absorbiert z. B. Chlor sichtbare Lichtenergie, die dabei in Wärmeenergie übergeht. Die Gegenwart von Wasserstoff, der an und für sich sichtbare Strahlen nicht absorbiert, ruft außer der thermischen auch eine „chemische Absorption“ dieser Strahlen hervor. Es sei bemerkt, daß den Bedingungen der photochemischen Reaktion der Verbindung von Chlor und Wasserstoff nach den ersten klassischen Forschungen von Bunsen und Roscoe, die in Bd. II ausführlich betrachtet sind, eine große Zahl von Untersuchungen ausgeführt wurden. Es erweist sich, daß reines Chlor in Gegenwart von Wasserdämpfen in einen besonderen Zustand versetzt wird, bei dem seinen Molekülen Dampfteilchen anhaften, so daß besondere Kondensationskerne entstehen. Diese Kerne wurden von E. Rade (1915) mit Hilfe eines Ultramikroskops (Bd. II) beobachtet; bei Belichtung wachsen sie rasch an und nehmen im Dunkeln wieder ab. Diese und andere Erscheinungen lassen vermuten, daß Licht nicht immer unmittelbar die betreffende Reaktion hervorruft, sondern daß sich zuweilen unter seiner Einwirkung schwer erfaßbare Zwischenstoffe bilden, dank deren Gegenwart eben die chemische Reaktion eintritt.

Jedenfalls müssen wir uns vorstellen, daß ein Atom oder ein Molekül, welche Strahlungsenergie absorbiert haben, dadurch in einen neuen, physikalisch veränderten Zustand geraten, bei dem der Energievorrat größer ist als in normalem Zustand. Es ändert sich dabei auch die Veranlagung zu chemischen Reaktionen.

Das große Verdienst von A. Einstein besteht darin, daß er die Quantentheorie des Lichtes auf die photochemischen Erscheinungen anwandte und damit eine feste Grundlage für die theoretische Photochemie schuf. Gerade auf diese Arbeit ist im Begleitschreiben, durch das ihm der Nobelpreis (1922) zuerkannt wurde, hingewiesen. Das photochemische Gesetz von A. Einstein lautet folgendermaßen: auf jedes Molekül, das an der photochemischen Reaktion teil-

nimmt, entfällt ein Quantum der absorbierten Strahlungsenergie. Hat das Molekül ein Quantum absorbiert, so nimmt es Teil an der photochemischen Reaktion oder, mit anderen Worten: die Zahl der absorbierten Lichtquanten ist gleich der Zahl der chemisch reagierenden Moleküle. Bezeichnen wir mit  $Q$  (in großen Kalorien) die Energiemenge, die von einem Gramm-Molekül Stoff absorbiert wird, wenn auf jedes Molekül ein Lichtquantum  $h\nu$  entfällt. Es ist offenbar

$$Q = N h \nu = N \frac{h c}{\lambda} \dots \dots \dots (3)$$

wo  $N$  die Avogadrozahl,  $h$  die Plancksche Konstante und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit bedeuten. Setzt man  $N = 6,06 \cdot 10^{23}$ ,  $h = 6,54 \cdot 10^{-27}$ ,  $c = 3 \cdot 10^{10}$  ein und drückt  $\lambda$  in Zentimetern aus, so erhält man  $Q$  in Erg; man hat:

$$Q = \frac{6,06 \cdot 10^{23} \cdot 6,54 \cdot 10^{-27} \cdot 3 \cdot 10^{10}}{\lambda \text{ (cm)}} = \frac{1,189 \cdot 10^8}{\lambda \text{ (cm)}} \text{ Erg}$$

Drückt man dagegen  $\lambda$  in  $\mu = 10^{-4}$  cm und  $Q$  in großen Kalorien (1 gr.-Kal. =  $4,18 \cdot 10^{10}$  Erg) aus, so erhält man

$$Q = \frac{1,189 \cdot 10^8 \cdot 10^4}{4,18 \cdot 10^{10}} = \frac{28,44}{\lambda \text{ (\mu)}} \text{ gr.-Kal.} \dots \dots \dots (4)$$

Somit entspricht jedem Strahl eine bestimmte Zahl  $Q$  großer Kalorien. Für die sichtbaren, ultravioletten, und für die näheren infraroten Strahlen haben wir die Zahlen:

$\lambda =$	0,2	0,3	0,4	0,6	0,8	1,0 $\mu$	}	. . . (5)
$Q =$	142,2	94,8	71,1	47,8	35,5	28,4 kgr.-Kal.		

Die Details des Mechanismus photochemischer Wirkungen sind noch nicht allseitig geklärt. Besonderes Interesse bietet der Fall der photochemischen Zersetzung, d. h. der Dissoziation eines Stoffes. Nach Ansicht einiger Forscher besteht der primäre Prozeß darin, daß das Molekül auf Kosten des absorbierten Quantums in einen erregten Zustand übergeht, wobei es eine potentielle Energie erlangt, die der veränderten Lage der Elektronen entspricht. Damit aber diese Energie auf die Arbeit der Dissoziation des Moleküls verbraucht werden kann, muß sie zuerst in Bewegungsenergie der zum Bestand dieses Moleküls gehörenden Atome übergehen. Ein solcher Übergang kann bei einem Zusammenstoß des erregten Moleküls mit einem anderen Molekül oder Atom erfolgen, bevor das erstere unter Ausstrahlung des absorbierten Quantums in normalen Zustand übergehen konnte. Es muß wohl angenommen werden, daß ein Stoß zweiter Art stattfindet, bei dem jedoch nur ein Teil der Energie des erregten Moleküls dem anderen Molekül (oder Atom) übergeben wird, während der übrige Teil in Rotations-

energie des Moleküls und in Schwingungsenergie seiner Atome übergeht. Es ist zu verstehen, daß diese beiden Energiearten dann die Dissoziation des Moleküls hervorrufen können. Aus dem Gesagten folgt, daß die Energie des ursprünglich absorbierten Quantums größer sein kann oder sogar muß, als die, welche der Dissoziationsarbeit äquivalent ist. Daß ein solcher Fall möglich ist, sahen wir am Beispiel der Fluoreszenz von  $J_2$ , wo jedes Molekül ein Quantum der grünen Quecksilberlinie absorbiert, wobei auf jedes Gramm-Molekül des Jods 51,7 großer Kalorien entfallen, während die Dissoziationsarbeit für dasselbe Gramm-Molekül nur 34,5 großer Kalorien erfordert.

Nach der Auffassung anderer Forscher (Warburg, Nernst) ist die Erregung des Moleküls im Sinne der Bohrschen Theorie keine unumgängliche Bedingung der photochemischen Zersetzung; der primäre Prozeß besteht in vielen Fällen in dieser Zersetzung des Moleküls auf Kosten der Energie des absorbierten Quantums.

Die Energiemenge  $Q$ , die nach dem Gesetz von Einstein von einem Gramm-Molekül Stoff absorbiert wird, bestimmt sich aus den Formeln (3) und (4). Zugleich mit dieser photochemischen Absorption der Strahlungsenergie kann jedoch auch eine gewöhnliche Absorption stattfinden, die man als thermische bezeichnen kann. Es sei  $\alpha$  der thermische und  $\beta$  der photochemische Absorptionskoeffizient. Angenommen, der Stoff, in dem eine photochemische Reaktion auftritt, sei in Gestalt einer Schicht von der Dicke  $d$  vorhanden und es möge durch die eine Seite dieser Schicht ein Strom  $J_0$  von Strahlungsenergie eintreten; ein Teil  $A$  dieser Energie wird absorbiert und geht in Wärme über; ein Teil  $B$  wird auf die Arbeit der chemischen Umwandlung verbraucht. In diesem Falle kann die Größe

$$k = \frac{B}{A + B} \dots \dots \dots (6)$$

als Koeffizient der photochemischen Nutzwirkung bezeichnet werden. Ist  $x$  die Entfernung eines Punktes von der Ebene, durch die der Strom  $J_0$  eintritt, und  $J$  die Energie des Stromes in diesem Punkte, so ist

$$dJ = -J(\alpha + \beta) dx \dots \dots \dots (6a)$$

$$dA = J\alpha dx, \quad dB = J\beta dx \dots \dots \dots (6b)$$

Formel (6a) ergibt

$$J = J_0 e^{-(\alpha + \beta)x} \dots \dots \dots (6c)$$

Die ganze in der Schicht absorbierte Energie, gleich  $A + B$ , erhält man, wenn man  $x = d$  in (6c) einsetzt und die Differenz  $J - J_0$  nimmt. Somit ist

$$A + B = J_0 \{1 - e^{-(\alpha + \beta)d}\} \dots \dots \dots (6d)$$

Setzen wir (6 c) in den Ausdruck (6 b) für  $dB$  ein, so ist

$$dB = \beta J_0 e^{-(\alpha+\beta)x} dx;$$

und daraus wird

$$B = \beta J_0 \int_0^d e^{-(\alpha+\beta)x} dx = \frac{\beta}{\alpha + \beta} J_0 \{1 - e^{-(\alpha+\beta)d}\} \quad \dots (6 e)$$

Indem wir nun (6 d) und (6 e) in (6) einsetzen, erhalten wir

$$k = \frac{B}{A + B} = \frac{\beta}{\alpha + \beta} \dots \dots \dots (7)$$

Diese Formel zeigt, daß der Koeffizient der Nutzwirkung weder von der Intensität  $J_0$  der einfallenden Strahlen, noch von der Schichtdicke  $d$  des Versuchsstoffes abhängt. Es sei bemerkt, daß wir hier mit  $B$  nicht den Teil der Strahlungsenergie bezeichnen, der nach dem Gesetz von Einstein von den Molekülen bei ihrer ursprünglichen Erregung absorbiert wird, sondern bloß denjenigen, der tatsächlich auf die Arbeit der chemischen Reaktion verbraucht wird und auf Grund von thermochemischen Messungen bestimmt werden kann. Der Überschuß, der beim Zusammenstoß mit anderen Molekülen oder Atomen übergeben wird, gehört zu dem Teil  $A$ , d. h. zur thermischen Absorption.

Wir hätten es mit einem idealen Falle der Anwendung und der möglichen Nachprüfung des Einsteinschen Gesetzes zu tun, wenn die ganze, von einem Gramm-Molekül absorbierte Strahlungsenergie gleich  $Q = N h \nu$ , siehe (3) und (4), wäre und ausschließlich auf eine bestimmte chemische Reaktion verbraucht würde, deren Produkte keinen weiteren chemischen Reaktionen ausgesetzt wären und quantitativ gemessen werden könnten. In diesem Falle müßten wir, sofern das Gesetz von Einstein auf Wahrheit beruht,

$$Q = q \dots \dots \dots (8)$$

erhalten, wo  $q$  die Energiemenge (in großen Kalorien) bezeichnet, die nach den thermochemischen Daten von der betrachteten Reaktion pro ein Gramm-Molekül des Ausgangsstoffes gefordert wird. In Wirklichkeit haben wir aber

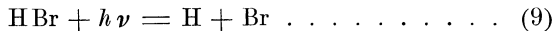
$$Q > q \dots \dots \dots (8 a)$$

sogar wenn auch nicht der geringste Teil der Energie  $Q$  in Wärmeenergie übergeht. Die Sache ist die, daß ein Teil der erregten Moleküle in normalen Zustand übergehen können, bevor sie jenen äußeren Ein-

flüssen unterlagen, die eine Verausgabung der absorbierten Quanten auf chemische Arbeit hervorrufen. Es kommen trotzdem auch Fälle vor, wo

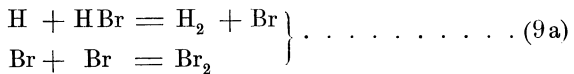
$$Q < q \dots \dots \dots (8b)$$

ist. Hier ist die Menge der Endprodukte der chemischen Reaktion größer als die aus der Formel (4) und aus den thermochemischen Daten errechnete. Die Untersuchung solcher Fälle hat gezeigt, daß sie sich mit dem Entstehen, nach der primären photochemischen Reaktion, von weiteren, bereits rein chemischen, sekundären Reaktionen erklären, die im Resultat eine große Menge von Endprodukten, bedeutend größer, als die nach den Formeln (8) und (4) errechnete, ergeben können. Als klassisches Beispiel erscheint die photochemische Zersetzung des Bromwasserstoffs HBr, die von E. Warburg (1916) untersucht wurde; dieser fand, daß auf jedes Quantum der absorbierten Strahlungsenergie die Zersetzung von zwei HBr-Molekülen kommt, gemäß der Formel  $2 \text{HBr} = \text{H}_2 + \text{Br}_2$ . Jedoch besteht darin kein Widerspruch mit dem Einsteinschen Gesetz. Die primäre Reaktion erfolgt streng nach diesem Gesetz, was wir durch die Formel

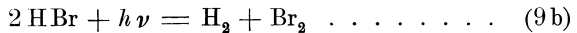


ausdrücken können.

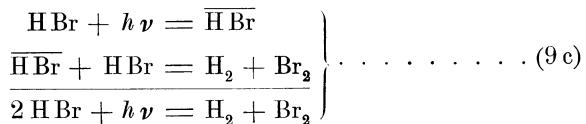
Dieser primären folgen zwei sekundäre Reaktionen:



Somit haben wir praktisch das unmittelbar beobachtete Resultat in Gestalt von



das aber dem Gesetz von Einstein nicht widerspricht. Hier nahmen wir an, daß die primäre Reaktion in der Dissoziation des Moleküls besteht. Wir erhalten das gleiche Resultat, wenn wir annehmen, daß das absorbierte Quantum das Molekül erregt und die Dissoziation als Folge eines Zusammenstoßes auftritt. Bezeichnen wir das erregte Molekül mit  $\overline{\text{HBr}}$ , so haben wir das Schema



Das Resultat ist das gleiche, wie in (9b). Völlig analog ist die Photolyse von HJ. In folgender Tabelle ist  $\lambda$  die Wellenlänge (in  $\mu$ ) der Strahlen, deren sich E. Warburg bei der Photolyse von HBr und



HJ bediente;  $n$  ist die Zahl der Moleküle des zersetzten Stoffes auf ein Quantum absorbierter Energie.

	$\lambda$ (in $\mu$ )	$n$
HBr . . . .	0,207	2,10
	0,253	2,00
HJ . . . .	0,207	1,98
	0,255	2,08
	0,282	2,10

} . . . . . (10)

In den Versuchsfehlergrenzen kann man  $n = 2$  setzen.

In den vorhergegangenen Kapiteln sind wir bereits mehreremal Erscheinungen begegnet, deren Gesetze mit Hilfe der Wellentheorie nicht erklärt werden können; sie widersprechen den logisch begründeten Voraussagungen dieser Theorie. Dieselben Gesetze ließen sich von der Quantentheorie als notwendige Folgen, die aus den Grundvorstellungen dieser Theorie resultieren, sehr leicht erklären. Dies bezieht sich auf die Gesetze der photoelektrischen Erscheinungen (Kap. 11) und auf verschiedene Erscheinungen der Photolumineszenz. Jetzt, wo es sich um die Erklärung der photochemischen Erscheinungen handelt, begegnen wir demselben Fall. Um den uns vorgemerkten engen Rahmen nicht zu verlassen, begnügen wir uns mit zwei Tatsachen und ihrer Erklärung.

1. Die Fähigkeit der Strahlungsenergie, chemische Reaktionen zu bewirken, nimmt mit Wachsen der Wellenlänge ab. Es gibt chemische Reaktionen, die von ultravioletten, violetten und blauen Strahlen hervorgerufen werden und gar nicht unter Einwirkung von gelben, roten und infraroten Strahlen auftreten. Somit rufen z. B. die intensivsten roten Strahlen keine chemische Reaktion hervor, doch tritt eine solche auf bei Einwirkung von ultravioletten Strahlen von ganz geringer Intensität.

2. Bei gleichen Mengen der absorbierten Strahlungsenergie wächst die Quantität des Stoffes, die einer photochemischen Wirkung unterliegt, zuweilen in gewissen Grenzen mit wachsender Wellenlänge. Dieses zweite Faktum widerspricht dem ersten nicht, obwohl es so scheinen könnte. Es bezieht sich nämlich nur auf das nicht breite Gebiet von Strahlen, die überhaupt die betreffende photochemische Reaktion hervorrufen können. Diese zweite Tatsache kann auch etwas anders ausgedrückt werden. Damit ein und dieselbe Gewichtsmenge eines gegebenen Stoffes der photochemischen Wirkung unterliegt, bedarf man zuweilen einer um so geringeren Menge Lichtenergie, je größer die Wellen-

länge ist. Als Beispiel betrachten wir die Zersetzung von HJ, die von E. Warburg untersucht wurde. Die Strahlen, deren er sich dabei bediente, sind in der Tabelle (10) angegeben. Die Reaktion erfolgt analog den Formeln (9), (9a) und (9b). Dies bedeutet, daß es für die Zersetzung von zwei Gramm-Molekülen HJ erforderlich ist, daß die Strahlungsenergie primär ein Gramm-Molekül zersetzt. Auf diese primäre Reaktion werden  $N = 6,06 \cdot 10^{23}$  Quanten eines beliebigen Strahles, der eine Reaktion bewirken kann, verausgabt. In folgender Tabelle sind dieselben Wellenlängen  $\lambda$  (in  $\mu$ ) angegeben, wie in Tabelle (10), und die ihnen entsprechenden Mengen der absorbierten Energie  $Q = N h \nu$ , siehe Tabelle (5):

$\lambda$ $\mu$	$Q$ gr. Kal.
0,207	137
0,253	112,3
0,282	100,8

$\left. \vphantom{\begin{matrix} \lambda \\ \mu \end{matrix}} \right\} \dots \dots \dots (11)$

Je größer die Wellenlänge, desto geringer die Menge der verbrauchten Energie  $N h \nu$ . Es sind für die Zersetzung von einem Gramm-Molekül HJ  $q = 60$  große Kalorien erforderlich, so daß wir für alle drei Strahlen den Fall (8a), d. h.  $Q > q$  haben. Der Überschuß geht in Wärmeenergie über. Wir haben  $Q = q = 60$  gr. Kalorien bei  $\lambda = 0,474 \mu$  und müssen deshalb erwarten, daß für  $\lambda > 0,474 \mu$  eine Zersetzung des HJ überhaupt nicht erfolgen kann; dies scheint sich auch zu bestätigen.

Die beiden angeführten Tatsachen auf Grund der Wellentheorie zu erklären, ist unmöglich. Vom Standpunkt der Quantentheorie sind diese Tatsachen notwendige Folgen der Vorstellungen, die dieser Theorie zugrunde liegen. Das erste Faktum läßt sich darauf zurückführen, daß wir

$$Q = N h \nu \geq q \dots \dots \dots (12)$$

haben müssen. Je größer  $h \nu$  (je kleiner  $\lambda$ ), um so leichter erfolgt der primäre Prozeß, oder, unter anderem Gesichtspunkt, um so stärker ist die primäre Erregung des Moleküls, das ein Quantum absorbierte. Ist

$$h \nu < \frac{q}{N} \dots \dots \dots (12a)$$

so kann das Quantum auf das Molekül keine Wirkung ausüben, die Zahl der Quanten, d. h. die Intensität der Strahlen, spielt dann gar keine Rolle. Besonders einfach ist die Erklärung der zweiten Tatsache in ihrer ersten Formulierung. In gleichen Mengen Strahlungsenergie, d. h. wenn

$$\Sigma h \nu = A \dots \dots \dots (12b)$$

ist, wo  $A$  eine gegebene konstante Zahl (z. B. 1 gr. Kal.) bedeutet, ist offenbar die Zahl der Quanten um so größer, je kleiner sie selbst sind, d. h. je größer  $\lambda$  ist. Nach dem Gesetz von Einstein folgt aber daraus, daß auch die Zahl der Moleküle, die der photochemischen Reaktion unterliegen, um so größer ist, je größer  $\lambda$ . Auch hier sehen wir einen Triumph der Quantentheorie des Lichtes. Dies ist aber noch nicht alles. Die Wirkungsintensität der Strahlungsenergie, welche die Kräfte der chemischen Verwandtschaft (§ 1) bezwingt und die Wirkung einer gleichen Menge Wärmeenergie bei weitem übertrifft, ist vom Standpunkt der Wellentheorie unbegreiflich. In der Tat, es müßte nach dieser Theorie die zufließende Strahlungsenergie gleichmäßig auf alle Moleküle des gegebenen Stoffes einwirken, und es ist nicht zu ersehen, wieso diese Wirkung sich in so hohem Grade auf einzelne Moleküle konzentrieren könnte, daß sie der chemischen Zersetzung unterliegen. Die Quantentheorie gibt eine einfache Antwort: der photochemischen Wirkung unterliegen nur solche Moleküle, die von den Lichtquanten getroffen werden. Es ist interessant, die Wirkung eines solchen Quantum mit der Wirkung zu vergleichen, die eine Erwärmung des betreffenden Stoffes hervorruft. Da über die Wärmekapazität des letzteren nichts allgemeines gesagt werden kann, so stellen wir die Frage folgendermaßen: bei welcher absoluten Temperatur  $T$  ist die kinetische Energie der translatorischen Bewegung eines Moleküls gleich dem Quantum eines Strahles, der von diesem Molekül absorbiert wird. Aus der kinetischen Theorie der Gase (Bd. I) ist uns bekannt, daß die Energie  $J$  der translatorischen Bewegung aller Moleküle eines Gramm-Moleküls Gas durch die Formel

$$J = \frac{3}{2} R T \dots \dots \dots (13)$$

bestimmt wird, wo  $R$  die Gaskonstante, gleich 1,985 kl. Kal., oder in CGS-Einheiten

$$R = 1,985 \cdot 4,18 \cdot 10^7 \text{ Erg} \dots \dots \dots (13a)$$

Die Energie  $i$  der translatorischen Bewegung eines Moleküls beträgt  $i = J : N$ , wo  $N = 6,06 \cdot 10^{23}$  die Avogadrozahl ist. Somit wird

$$i = \frac{3}{2} \frac{R T}{N} \dots \dots \dots (13b)$$

Gemäß den Bedingungen unserer Aufgabe haben wir  $i = h\nu = hc : \lambda$ , wo  $c$  die Lichtgeschwindigkeit bedeutet und  $\lambda$  in Zentimetern ausgedrückt ist. Wir haben somit

$$\frac{h c}{\lambda} = \frac{3}{2} \frac{R T}{N}$$

und

$$T = \frac{2 N h c}{3 \lambda R} \dots \dots \dots (13c)$$

Drückt man  $\lambda$  in  $\mu$  aus, so muß im Nenner der Faktor  $10^{-4}$  beigefügt werden. Setzt man (13a) in (13c) ein, so erhält man

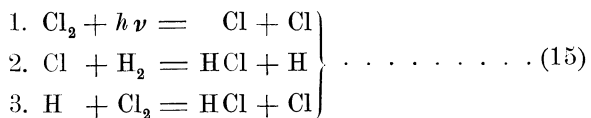
$$T = \frac{2,6,06 \cdot 10^{23} \cdot 6,54 \cdot 10^{-27} \cdot 3 \cdot 10^{10}}{3 \cdot 1,985 \cdot 4,18 \cdot 10^7 \cdot 10^{-4} \lambda (\mu)} = \frac{9500}{\lambda (\mu)} \dots (14)$$

Diese Formel verbindet eine jede Wellenlänge mit einer gewissen Temperatur  $T$ . Nehmen wir z. B.  $\lambda = 0,2 \mu$ ; dann haben wir

$$\lambda = 0,2 \mu \dots T = 47500^\circ \dots (14a)$$

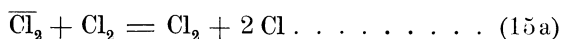
Man erhält eine enorm hohe Temperatur, die jedenfalls die Konzentration der Strahlungsenergie auf einzelne Moleküle, die der Quantentheorie so verständlich und der Wellentheorie so fremd ist, ausgezeichnet illustriert. Es ist interessant, daß J. Stark bereits 1908 Gedanken ausgesprochen hat, die mit den hier dargelegten fast völlig übereinstimmen. Es sei bemerkt, daß aus der Einsteinschen Theorie die Unabhängigkeit des primären photochemischen Effektes von Temperatur und Druck folgt.

Es ist oben erwähnt worden, daß es zwei Annahmen bezüglich des Wesens der primären photoelektrischen Wirkung gibt: die erste nimmt an, daß die primäre Wirkung in der Erregung des Moleküls besteht, d. h. im Heben eines Elektrons auf ein höheres Energieniveau, die Dissoziation aber als Folge eines Stoßes zweiter Art zwischen dem erregten Molekül und einem anderen Molekül oder Atom auftritt; die zweite Annahme betrachtet als primäre Wirkung die unmittelbare Dissoziation des Moleküls. Wir wollen zeigen, wie diese zwei Annahmen den Fall der Photosynthese von HCl in einem Gemisch von  $H_2$  und  $Cl_2$ , die von Bunsen und Roscoe (Bd. II) ausführlich untersucht wurde, auffassen. Hier spielt das Licht gewissermaßen die Rolle eines Katalysators, denn es genügt die Wirkung einer ganz geringen Lichtmenge, um die Verbindung einer enormen Zahl von Chlor- und Wasserstoffatomen hervorzurufen. Es muß jedenfalls angenommen werden, daß jedes Quantum, indem es wie ein „Auslösemechanismus“ wirkt, nur den Anstoß zum Beginn einer Reaktion gibt, die darauf selbständig weiter verläuft. Von der Vorstellung über die unmittelbare Dissoziation des Moleküls unter Einwirkung von Licht ausgehend, beschreibt W. Nernst den Verlauf der ganzen Reaktion folgendermaßen. Das Quantum  $h\nu$  zersetzt ein  $Cl_2$ -Molekül; der weitere Verlauf ist aus folgender Tabelle zu ersehen:

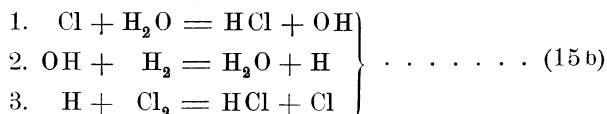


Darauf wiederholen sich die Reaktionen 2 und 3, wobei stets neue HCl-Moleküle entstehen. Der Verlauf stockt, wenn zwei H- oder Cl-Atome

sich treffen, oder wenn ein H-Atom einem Sauerstoffmolekül, dessen Anwesenheit, wie auch die von Wasserdämpfen unvermeidlich ist, begegnet. Wie A. Coehn gezeigt hat, ist die Anwesenheit von Wasserdämpfen sogar notwendig für die bläulich-violetten Strahlen, die auf ein ganz trockenes Gemisch  $H_2 + Cl_2$  nicht einwirken, obwohl Chlor diese Strahlen absorbiert. Sind aber  $H_2O$ -Dämpfe vorhanden, so erfolgt die Reaktion. O. Stern und M. Volmer (1920) geben eine Erklärung, die auf der ersten Annahme (siehe oben) beruht. Sie zeigen, daß das  $Cl_2$ -Molekül vom Quantum  $h\nu$  des bläulich-violetten Strahles nicht dissoziiert werden kann, sondern nur erregt wird; die dabei in ihm aufgespeicherte Energie reicht nicht aus, um bei einem Zusammenstoß ein  $H_2$ -Molekül zu zersetzen. Ein erregtes  $Cl_2$ -Molekül dagegen ergibt beim Zusammenstoß mit einem anderen  $Cl_2$ -Molekül die Reaktion



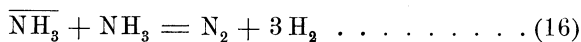
Darauf folgen die Reaktionen



die sich alle drei wiederholen, wobei weitere HCl-Moleküle entstehen.

Bei den Versuchen, die Einsteinsche Lehre auf Erscheinungen anzuwenden, deren man sich in der Photographie bedient, halten wir uns nicht auf.

Zum Schluß betrachten wir noch einen interessanten Fall von Photolyse, für den  $Q < q$  ist, was ja offenbar bedeutet, daß das vom Molekül absorbierte Quantum nicht ausreicht, um seine Dissoziation herbeizuführen ( $Q$  und  $q$  beziehen sich auf ein Gramm-Molekül). Dies ist z. B. der Fall bei der Zersetzung von  $NH_3$  durch die Strahlen  $\lambda = 0,207 \mu$ , die von E. Warburg (1911) untersucht wurde; in seiner 1924 erschienenen Abhandlung schließt er sich der Erklärung an, die auf der Bohrschen Theorie und der Annahme von Stößen zweiter Art beruht. Das Quantum des Strahls  $\lambda = 0,207 \mu$  ist viel zu klein, als daß es ein  $NH_3$ -Molekül in seine Bestandteile, d. h. in Stickstoff- und Wasserstoffatome, zersetzen könnte. Aber solche erhält man ja auch gar nicht, denn die Beobachtung weist als Resultat der Photolyse  $N_2$ - und  $H_2$ -Moleküle nach. Der ganze Prozeß verläuft folgendermaßen. Das Quantum des Strahls  $\lambda = 0,207 \mu$  versetzt das  $NH_3$ -Molekül in den erregten Zustand  $\overline{NH_3}$ . Bei einem Zusammenstoß des erregten Moleküls mit einem nichterregten erfolgt die Reaktion

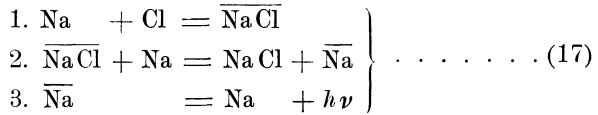


bei der keine Atome auftreten. Diese Reaktion beansprucht nur ein Sechstel des Quantums des Strahls  $0,207 \mu$ . Wir sehen, daß auch hier, wie im Beispiel der Photolyse von HBr, siehe (9) und (9a), auf jedes absorbierte Quantum die Zersetzung von zwei  $\text{NH}_3$ -Molekülen kommen muß. Es erweist sich jedoch, daß auf  $n$  absorbierte Quanten nicht  $2n$  zersetzte  $\text{NH}_3$ -Moleküle entfallen, sondern etwa achtmal weniger, d. h. 0,23 Proz. der Zahl, die dem Einsteinschen Gesetz entspricht; dieses verlangt die Gleichheit zwischen der Zahl der absorbierten Quanten und der Zahl der zersetzten Moleküle. Es muß also angenommen werden, daß für die Mehrzahl der erregten Moleküle die von ihnen absorbierte Energie ausgestrahlt wird, bevor sie einen Zusammenstoß erleiden, oder daß bei Zusammenstößen zweiter Art diese Energie nicht auf die chemische Reaktion (16) verausgabt wird, sondern in die Energie der Wärmebewegung der kollidierten Moleküle übergeht.

Am Schluß der erwähnten, höchst interessanten Abhandlung (1924, Bericht auf dem Kongreß der deutschen Naturforscher und Ärzte in Innsbruck), zieht E. Warburg die Schlußbilanz für alles, was die neue Theorie der Photochemie gegeben hat. Wir wiederholen hier einige seiner Gedanken. Die Quantenhypothese hat in der Photochemie einen glänzenden Erfolg im Grenzfalle  $Q = q$ , wo das Gesetz von Einstein genau erfüllt ist, und die Produkte der Photolyse aus der gegebenen Menge der absorbierten Strahlungsenergie errechnet werden können, gleichwie man die Produkte der Elektrolyse aus der gegebenen Elektrizitätsmenge, die durch den Elektrolyt gegangen ist, berechnet. Doch auch für andere Fälle liefert die Quantenhypothese wertvolle Fingerzeige, denn aus ihr bestimmt sich die Energie, die anfänglich von den einzelnen Molekülen absorbiert wird, und daraus auch die Zahl der Moleküle, die an dem photochemischen Prozeß teilnehmen. Führt man die eine oder andere Hypothese bezüglich der weiteren Prozesse ein, so kann man die obere Grenze für die Menge der Endprodukte der Photolyse bestimmen. Eine große Schwierigkeit entsteht jedoch für die weitere Entwicklung der theoretischen Photochemie daraus, daß wir es hier mit Molekülen zu tun haben, über deren Erregung wir, vom Standpunkt der Bohrschen Theorie, nur wenig wissen und für die die absorbierte Energie nicht nur auf das Heben des Elektrons auf ein höheres Energieniveau verausgabt werden kann, sondern auch auf die Vermehrung der Energie der Rotationsbewegung des ganzen Moleküls und der Schwingungsbewegung seiner Atome. Ferner ist über die Verweilzeit der Elektronen, die offenbar hier eine große Rolle spielt, wenig bekannt. Endlich weiß man, daß die chemische Reaktion, die nach energetischen oder thermodynamischen Überlegungen erfolgen könnte, bei weitem nicht immer auftritt. Daher empfiehlt E. Warburg vor allem das selbständige Studium aller dieser Fragen, ohne bezug auf photochemische Prozesse.

Nachdem wir die neue Theorie der photochemischen Erscheinungen, die auf dem Gesetz von Einstein und auf anderen Überlegungen, die mit der Quantenlehre zusammenhängen, beruht, abgeschlossen haben, wenden wir uns zur Besprechung einer Erscheinung, die man als eine der photochemischen entgegengesetzte bezeichnen kann, nämlich zu der Erscheinung des Leuchtens bei chemischen Reaktionen. Das umfangreiche Versuchsmaterial, das sich auf diese Erscheinung bezieht, kann hier nicht betrachtet werden. Interessieren kann uns nur die Erklärung des Leuchtens nach der Bohrschen Theorie und den mit ihr verknüpften Vorstellungen über die Bewegung der Atome und Moleküle. Daher begnügen wir uns mit der Darlegung von zwei Arbeiten, die in der letzten Zeit erschienen sind und deren theoretische Erklärung von besonders großem Interesse ist. Die erste wurde von F. Haber und W. Zisch 1922 ausgeführt; sie bezieht sich auf die Verbindung von Natriumdämpfen mit Chlor. Die Versuche wurden folgendermaßen ausgeführt. Durch eine erwärmte Röhre, welche Na enthielt, ging ein Strahl von Stickstoff; er riß die Natriumdämpfe, die sich als stark mit Stickstoff verdünnt erwiesen, mit sich. Das Gemenge trat durch eine kleine Verengung in eine zweite Röhre, in die von der Seite her ein Strahl von trockenem Chlor eindrang. Man erhielt in dieser Röhre eine gelbe Flamme, deren Temperatur  $500^{\circ}$  nicht übertraf. Es zeigte sich, daß das Leuchten aus der gelben Natriumlinie  $D$  bestand; ein solches Leuchten konnte kein thermisches sein, denn bei einer Temperatur von  $500^{\circ}$  ergeben die Natriumdämpfe kein wahrnehmbares Leuchten. In der zweiten Röhre bildeten sich NaCl-Dämpfe, die in keinem Falle die Quelle des gelben Leuchtens sein konnten, denn Verbindungen liefern stets Bandenspektren. Die gelbe Linie konnte nur von Natriumatomen ausgesandt werden, die, wie es sich erweist, zu leuchten beginnen, wenn sie den entstehenden NaCl-Molekülen beigemischt sind. Zur Erklärung dieser interessanten Erscheinung müssen wir annehmen, daß bei der Verbindung der Atome Na und Cl sich zuerst ein  $\overline{\text{NaCl}}$ -Molekül bildet, das eine gewisse Zeit hindurch die ganze Energie bewahrt, die schließlich in die Wärmeenergie der Reaktion  $\text{Na} + \text{Cl} = \text{NaCl}$ , unter Abzug der Reaktion der Zersetzung des Chlormoleküls  $\text{Cl}_2$  übergeht. Es sei bemerkt, daß die Reaktion des Entstehens eines Gramm-Moleküls NaCl aus einem Gramm-Atom Na und einem halben Gramm-Molekül  $\text{Cl}_2$  im ganzen 77 kgr. Kalorien ausscheidet. Dies ist eben die Energie, die durch eine gewisse Zeit in den  $\overline{\text{NaCl}}$ -Molekülen verbleibt; letztere müssen wir uns in einem eigentümlichen, erregten Zustand denken. Bei Zusammenstößen zwischen diesen erregten  $\overline{\text{NaCl}}$ -Molekülen und den Na-Atomen wird ihre aufgespeicherte Energie diesen Atomen übergeben, die nun selbst erregt werden, d. h. ihre wertigen Elektronen werden auf die erste der möglichen Bahnen gehoben. Kehren diese Elektronen auf ihre

Normalbahnen zurück, so wird die gelbe  $D$ -Linie ausgesandt. Somit haben wir folgende Reihe von Reaktionen.



Hier ist  $h\nu$  das Quantum des gelben  $D$ -Strahls. Diese Möglichkeit ergibt sich daraus, daß die Quantenenergie  $Q = N h\nu$  ( $N = 6,06 \cdot 10^{23}$ ) des gelben  $D$ -Strahls ( $\lambda = 0,5893 \mu$ ) nur 49 gr. Kalorien beträgt, siehe Tabelle (5), während die Reaktion beim Entstehen des  $\text{NaCl}$  (siehe oben) 77 gr. Kalorien ergibt. Es ist offenbar, daß die Reaktion 2 in (17) vollkommen möglich ist, d. h. daß ein erregtes  $\overline{\text{NaCl}}$ -Molekül ein  $\text{Na}$ -Atom erregen kann. Alle diese Überlegungen werden auf das glänzendste durch einen zweiten Versuch von Haber und Zisch bestätigt; bei diesem nahmen sie statt  $\text{Na}$  Quecksilberdämpfe. Auch hier erhielt man ein Leuchten, doch war es grünlich-hellblau und ergab ein Bandenspektrum (0,300 bis  $0,595 \mu$ ); es zeigten sich keine Spuren der ersten Linie  $0,2537 \mu$  des Quecksilbers. Dies ist auch begreiflich, denn für diesen Strahl ist die Energie  $Q = N h\nu$  gleich 111 großen Kalorien, siehe Tabelle (5), während die Reaktion  $\text{Hg} + \text{Cl}_2 = \text{HgCl}_2$  nur 53 große Kalorien ausscheidet. Es ist klar, daß ein erregtes  $\text{HgCl}_2$ -Molekül, das eine Energie von 55 großen Kalorien: $N$  besitzt, ein Quecksilberatom, das 111 große Kalorien: $N$  erfordert, nicht erregen kann.

Die zweite, gleichfalls sehr interessante Arbeit wurde von H. Fränz und H. Kallman (1925) ausgeführt. Indem sie den Versuch von Haber und Zisch mit  $\text{Na}$  und  $\text{Cl}_2$  wiederholten, mengten sie den Natriumdämpfen  $\text{Hg}$ -Dämpfe bei. Da zeigte es sich, daß man außer der  $D$ -Linie auch die Linie  $0,2537 \mu$  des Quecksilbers erhielt; waren keine  $\text{Na}$ -Dämpfe vorhanden, so verschwand diese Linie wie in den Versuchen von Haber und Zisch (siehe oben). Es erwies sich, daß die Intensität der Quecksilberlinie proportional der Intensität der Natriumlinie  $D$  anwächst. Somit kann das Entstehen von  $\text{NaCl}$ -Molekülen die Aussendung einer Quecksilberlinie hervorrufen. Als sie dasselbe Experiment mit Brom, statt mit Chlor, wiederholten, erschien die Quecksilberlinie nicht, trotzdem längere Zeit exponiert wurde. Daraus folgt, daß das Entstehen von  $\text{HBr}$ -Molekülen die Quecksilberlinie  $0,2537 \mu$  nicht hervorrufen kann. Wir bringen die Erklärung der Autoren, die offenbar die einzig mögliche ist; sie läßt sich auf folgendes zurückführen. Die Dissoziationsenergie eines Gramm-Moleküls  $\text{NaCl}$  kann nur annähernd auf 109 große Kalorien geschätzt werden, welche Zahl jedoch wahrscheinlich zu klein ist. Die richtige Zahl genügt jedenfalls zur Erregung des  $\text{Hg}$ -Atoms (111 große Kalorien für die Linie  $0,2537 \mu$ ), besonders wenn man annimmt, daß die



ursprüngliche Erregung im Übergang des Elektrons auf die metastabile Bahn  $2p_3$  besteht, wozu nur 107 große Kalorien erforderlich sind. Für HBr ergibt die Berechnung nur 101 große Kalorien, was jedenfalls zur Erregung des Hg-Atoms nicht ausreicht. Die weiteren Überlegungen der Autoren beruhen auf der Annahme, daß das entstandene und zeitweise erregte  $\overline{\text{NaCl}}$ -Molekül den ganzen Energievorrat enthält, der seiner Dissoziation entspricht, d. h. mehr als  $(109 : N)$  großer Kalorien. Doch muß die Reaktion beim Entstehen des  $2 \text{NaCl}$  aus  $2 \text{Na}$  und  $\text{Cl}_2$  auch die Dissoziation des  $\text{Cl}_2$ -Moleküls im Gefolge haben, so daß von der Energie des Entstehens von  $\text{Na} + \text{Cl} = \text{NaCl}$  die Hälfte der Energie, die bei der Reaktion  $\text{Cl}_2 = \text{Cl} + \text{Cl}$  verbraucht wird, abgezogen werden muß. Das Natriumatom muß ein Atom aus dem  $\text{Cl}_2$ -Molekül herausreißen, und darum kann das entstandene  $\overline{\text{NaCl}}$ -Molekül nicht die ganze Energie enthalten, die nur der Dissoziation von  $\text{NaCl}$  in  $\text{Cl}$ - und  $\text{Na}$ -Atome entspricht. Wir haben oben die Zahl 77 große Kalorien angeführt, die Haber und Zisch für das Entstehen eines Gramm-Moleküls  $\text{NaCl}$  aus  $\text{Na}$  und  $\text{Cl}_2$  angeben. Jedoch wird bei der Reaktion  $\text{Na} + \text{Cl}_2 = \text{NaCl} + \text{Cl}$  ein  $\text{Cl}$ -Atom frei, das bei einer Begegnung mit einem  $\text{Na}$ -Atom ein Molekül  $\overline{\text{NaCl}}$  ergeben kann, das den ganzen Energievorrat  $(109 : N)$  der zum Erregen des Hg-Atoms ausreicht, enthält. Die Autoren zeigen, daß die elementaren Prozesse, aus denen sich die Reaktion des Entstehens von  $\text{NaCl}$  aus  $\text{Na}$ -Dämpfen und gasförmigem Chlor  $\text{Cl}_2$  addiert, uns unbekannt sind, daß aber unter ihnen auch der Prozeß der unmittelbaren Verbindung von  $\text{Na}$ - und  $\text{Cl}$ -Atomen vorkommen muß.

**§ 4. Die chemische Konstante.** In der Lehre von dem Druck des gesättigten Dampfes spielt eine große Rolle die Größe, die W. Nernst mit dem Namen „chemische Konstante“ bezeichnet hat. Wir halten es für angebracht, ihr einige Worte zu widmen, obwohl wir leider das Wesentlichste und Interessanteste, nämlich die Ableitung der Grundformel, übergehen müssen. Gegenwärtig gibt es für sie bereits eine ganze Reihe von Ableitungen, doch gehen sie infolge ihrer ungemeinen Kompliziertheit und des Charakters des wissenschaftlichen Materials, dessen sie sich bedienen, weit über die diesem Buche gesteckten Grenzen hinaus. Trotzdem haben wir aus zwei Gründen beschlossen, die Lehre von der chemischen Konstanten kurz zu besprechen. Erstens bietet diese Frage ein großes Interesse dank dem Erscheinen der Planckschen Konstante  $h$  auf einem solchen Gebiet der physikalischen Forschung, das allem in den vorhergegangenen Kapiteln Besprochenen sehr fernliegt. Zweitens wurde die Lehre von der chemischen Konstanten im 3. Bande nicht erwähnt, obwohl sie zweifellos auch für Physiker von Interesse sein muß.

In Bd. III, Kap. 10, § 6 sind die allgemeinen Formeln für das Gleichgewicht eines Zweiphasensystems abgeleitet und in Kap. 11, § 5 auf

den Fall eines Systems angewandt worden, das aus einer Flüssigkeit und deren gesättigtem Dampf besteht. Eine der Formeln lautete

$$q = AT(\sigma - s) \frac{dp}{dT}.$$

Hier ist  $q$  die latente Verdampfungswärme, in Wärmeeinheiten ausgedrückt,  $A$  das thermische Arbeitsäquivalent,  $T$  die absolute Temperatur,  $\sigma$  und  $s$  entsprechend die spezifischen Volumina des Dampfes und der Flüssigkeit,  $p$  der Druck des gesättigten Dampfes als Funktion der Temperatur (die Erwärmung um  $dT$  muß eine solche Zunahme  $dp$  des Druckes im Gefolge haben, bei der der Dampf gesättigt bleibt). In diese Formel führen wir folgende Vereinfachungen ein: 1. wir vernachlässigen die Größe  $s$  gegenüber  $\sigma$ ; 2. wir setzen  $A = 1$ , d. h. drücken beide Seiten in absoluten Einheiten aus (Erg pro 1 g Stoff); 3. wir bezeichnen das Volumen des Dampfes mit  $v$ . Dann erhält unsere Formel die Gestalt

$$q = Tv \frac{dp}{dt} \dots \dots \dots (18)$$

Ferner beziehen wir diese Formel auf ein Gramm-Molekül Stoff (Bd. I) und nehmen an, die Temperatur sei so niedrig, daß man auf den gesättigten Dampf die Gesetze der idealen Gase anwenden kann, d. h. die Formel

$$pv = RT \dots \dots \dots (18a)$$

wo  $R$  die auf ein Gramm-Molekül bezogene Gaskonstante ist (Bd. I). Diese Größe, die für alle Gase die gleiche ist, ist, in kleinen Kalorien (auf ein Grad) ausgedrückt, gleich

$$R = 1,985 (= 2) \text{ kl. Kal. } \dots \dots \dots (18b)$$

d. h. es ist annähernd  $R = 2$ . Nehmen wir  $v$  aus (18a) und setzen es in (18) ein, so erhalten wir

$$q = RT^2 \frac{d \lg p}{dt} \dots \dots \dots (19)$$

wo  $\lg$  das Zeichen des natürlichen Logarithmus ist. Es wurde in Bd. III, Kap. 11, § 4 gezeigt, daß die latente Verdampfungswärme  $q$  aus zwei Teilen besteht: aus  $q_i$ , das auf die innere Arbeit der Trennung der Teilchen und  $q_e$ , das auf die äußere Arbeit der Ausdehnung verbraucht wird. Offenbar ist  $q_e = pv$  und daher, siehe (18a)

$$q_i = q - q_e = q - pv = q - RT \dots \dots \dots (19a)$$

Wir führen die Größe

$$\xi = \frac{1}{v}, \quad p = \xi RT \dots \dots \dots (19b)$$

ein, nach der Bezeichnung von Nernst, der sie die „Konzentration“ der Gasphase nennt. Wir haben

$$\lg \xi = \lg p - \lg T - \lg R \dots \dots \dots (19c)$$

Setzen wir (19) in (19a) ein; dann ist

$$q_i = RT^2 \left( \frac{d \lg p}{dT} - \frac{1}{T} \right) \dots \dots \dots (19d)$$

(19c) zeigt aber, daß die eingeklammerte Größe dem Differentialquotienten  $\lg \xi$  nach der Temperatur  $T$  gleich ist. Somit ist

$$q_i = RT^2 \frac{d \lg \xi}{dT} \dots \dots \dots (20)$$

Diese Formel ist der Formel (19) völlig analog. Durch Integration kann man aus (19) und (20)  $\lg p$  oder  $\lg \xi$  bestimmen. Dazu muß aber  $q = f(T)$  bis zu möglichst niedrigen Temperaturen bekannt sein. Außerdem tritt bei der Integration eine unbestimmte Integrationskonstante auf, die eben den Gegenstand der Betrachtungen in diesem Paragraphen bildet. W. Nernst führt in seinem Buche, das er seinem thermodynamischen Satz (Bd III, Kap. 9, § 11) widmet, folgende weitere Ableitung an. Angenommen, die experimentellen Untersuchungen hätten für die latente Verdampfungswärme den empirischen Ausdruck

$$q = q_0 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3 + \dots \dots \dots (21)$$

ergeben, wo  $q_0$  die latente Verdampfungswärme bei der absoluten Nulltemperatur,  $\alpha, \beta, \gamma \dots$  konstante Koeffizienten bedeuten. Setzt man (21) in (19) ein, so ergibt die Integration

$$\lg p = \int \frac{q dT}{RT} = -\frac{q_0}{RT} + \frac{\alpha}{R} \lg T + \frac{\beta}{R} T + \frac{\gamma}{2R} T^2 + \dots + i \quad (22)$$

wo  $i$  die Integrationskonstante ist. Ferner ergibt (19c)

$$\lg \xi = -\frac{q_0}{RT} + \left( \frac{\alpha}{R} - 1 \right) \lg T + \frac{\beta}{R} T + \frac{\gamma}{2R} T^2 + \dots + i' \quad (23)$$

wo

$$i' = i - \lg R \dots \dots \dots (23a)$$

ist.

Die Größen  $i$  und  $i'$  bezeichnet Nernst mit dem Namen chemische Konstanten, da sie von der Natur des Stoffes abhängen. Man kann auch anders überlegen. Der erste Hauptsatz der Thermodynamik, d. h. das Prinzip von der Erhaltung der Energie liefert die zuerst von Kirchhoff abgeleitete Formel

$$\frac{dq}{dt} = C_p - c_p \dots \dots \dots (23b)$$

wo  $C_p$  und  $c_p$  entsprechend die molekularen Wärmekapazitäten bei konstantem Druck des Dampfes und der Flüssigkeit bedeuten; (23 b) ergibt

$$q = q_0 + \int_0^T C_p dT - \int_0^T c_p dT \dots \dots \dots (23 c)$$

Jetzt liefert (22)

$$\lg p = - \frac{q_0}{RT} + \frac{1}{R} \int_0^T \frac{\int_0^T C_p dT}{T^2} dT - \frac{1}{R} \int_0^T \frac{\int_0^T c_p dT}{T^2} dT + i \dots (24)$$

Darauf ergibt (19 c) für  $\lg \xi$  einen Ausdruck, in dem  $i'$  vorkommt, siehe (23 a). Wir haben bereits angenommen, daß der Dampf eine sehr niedrige Temperatur besitzt; dies gab uns die Möglichkeit, die Gültigkeit der Formel (18 a) anzunehmen. Jetzt wollen wir eine spezielle Annahme einführen, und zwar, daß wir es mit einem einatomigen Dampf zu tun haben, oder mit einem solchen nicht-einatomigen, der sich bei niedriger Temperatur wie ein einatomiger verhält. Wie wir sahen (Bd. III), gehört hierher der Wasserstoff ( $H_2$ , Versuche von Eucken); bei niedrigen Temperaturen hört die Rotationsbewegung der Moleküle auf. Für solche Gase und Dämpfe haben wir

$$C_p = \frac{5}{2} R \dots \dots \dots (24 a)$$

(Bd. III, Kap. 4, § 14); außerdem kann man bei sehr niedrigen Temperaturen die molekulare Wärmekapazität  $c_p$  der Flüssigkeit vernachlässigen. Dann ergibt (23 c)

$$q = q_0 + \frac{5}{2} RT \dots \dots \dots (24 b)$$

so daß wir in (21)  $\alpha = 2,5 R$ ,  $\beta = \gamma = \dots = 0$  haben. Dann ergeben (22), (23) und (23 a)

$$\lg p = - \frac{q_0}{RT} + 2,5 T + i \dots \dots \dots (25)$$

$$\lg \xi = - \frac{q_0}{RT} + 1,5 T - \lg R + i \dots \dots \dots (25 a)$$

Dies sind die Endformeln, die die Thermodynamik im Verein mit den empirisch gefundenen Tatsachen für den gesättigten einatomigen Dampf bei sehr niedrigen Temperaturen, sowie für den zweiatomigen, sofern sich dieser wie ein einatomiger verhält, ergibt. Wie man sieht, ist die Frage sogar für diesen ganz speziellen Fall nicht gelöst, denn es verbleibt in den Formeln die unbestimmte „chemische“ Konstante, über deren Größe und Abhängigkeit von der Art des Stoffes man nur durch einen Vergleich der Beobachtungsergebnisse mit der Formel (25) urteilen könnte. Seit dem Jahre 1912 beginnen die Versuche einer theo-

retischen Ableitung der Formel für die chemische Konstante  $i$ . Heute gibt es bereits nicht wenige (etwa 8) solcher Ableitungen, doch können wir, wie gesagt, keine von ihnen hier wiederholen. Alle führen sie zu ein und derselben Formel, doch sind die Ableitungen selbst, ihrem Wesen nach, sehr verschieden. Als besonders charakteristisch und verblüffend erscheint das Auftreten der Planckschen Konstante  $h$  in der Endformel für die Größe  $i$ . Es ist klar, daß entweder in den Grundlagen oder im Verlauf der Rechnungen das Quanteln eine Rolle spielt; dies bezieht sich entweder auf die gasförmige Phase oder auf den Stoff, der sich auf dem Gefäßboden befindet. Vor allem führen wir die Formel selbst an:

$$i = \lg \frac{2 \pi R^2 \sqrt{2 \pi R}}{N^4 h^3} + \frac{3}{2} \lg M \dots \dots \dots (26)$$

Hier ist  $R$ , wie auch früher, die Gaskonstante für ein Gramm-Molekül Stoff;  $N = 6,06 \cdot 10^{23}$  die Zahl von Avogadro-Millikan,  $h$  die Plancksche Konstante,  $M$  die Masse eines Gramm-Moleküls, d. h. das Atom- oder Molekulargewicht des Stoffes,  $\lg$  das Zeichen des natürlichen Logarithmus. Die Geschichte dieser Formel ist folgende. Zuerst ist sie von O. Sackur (1912) und, unabhängig von ihm, von H. Tetrode (1912) abgeleitet worden. Die erste vollkommene kinetisch-statistische Ableitung gab O. Stern (1913 bis 1919). Diese ist im Buche von Nernst (S. 139) angeführt. Stern legt der Ableitung ein bestimmtes molekularmechanisches Modell des festen Körpers zugrunde, der sich mit seinem Dampf im Gleichgewicht befindet, und leitet für dieses eine Formel ab, in der die Frequenz  $\nu$  der Eigenschwingungen für die feste Phase (Bd. III, Kap. 4, § 18) vorkommt. Die Anwendung der Grundformel der Wärmekapazitätstheorie von A. Einstein (ebendort, § 16 und 17) führt die Plancksche Konstante  $h$  ein. Es ist sehr wichtig, daß in der Ableitung von O. Stern das Quanteln auf die gasförmige Phase nicht angewandt wird. Diese Ableitung wurde von H. Tetrode (1915) erweitert und verallgemeinert; darauf wurde sie von Lenz (1914) und K. F. Herzfeld (1921) bedeutend vereinfacht und vervollkommenet, wobei diese Autoren ohne Einführung eines besonderen Modells des festen Körpers auskommen. M. Planck (1921) hat die Ableitung von Herzfeld wesentlich abgeändert; jedoch weisen P. Ehrenfest und O. Trkal (1921) auf einige Schwierigkeiten hin, zu denen die Ableitungen von Planck führen. Eine eigenartige Ableitung gab W. Nernst (1916), der die Methode des Quantelns auf die gasförmige Phase anwendet. Diese Ableitung ist in gedrängter Form im Buche von Nernst (S. 164 bis 166) und in der Abhandlung von A. Eucken (1922) angeführt. Endlich brachten P. Scherrer (1916), W. Schottky (1921), D. Enskog (1923), Géza Schay (1924), E. Schrödinger und besonders E. Brody (1921)

neue Ableitungen. Die letzte ist vielleicht die einfachste; sie ist z. B. im Buche von A. Landé „Fortschritte der Quantentheorie“, 1922, S. 57 bis 60, angegeben.

Für zweiatomige Gase, die sich bei niedrigen Temperaturen wie einatomig verhalten, gibt W. Nernst (S. 136) die Formel

$$\lg p = -\frac{\lambda_0}{RT} + 2,5 \lg T + \frac{1}{R} \int_0^T \frac{E}{T^2} dT + i \dots \dots (27)$$

Hierin ist  $E$  die bei einer gewissen niedrigen Temperatur verschwindende Energie der Rotationsbewegung des Moleküls. Formel (27) verliert ihre Gültigkeit bei einer Temperatur, bei der die Energie der Schwingungsbewegungen der Atome wahrnehmbar wird. Man erhält sie, wenn man für das zweiatomige Gas

$$\left. \begin{aligned} C_p &= \frac{5}{2} R + \frac{dE}{dT} \\ \lambda &= \lambda_0 + \frac{5}{2} RT + E \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (27 a)$$

setzt. Setzt man für ein solches Gas, wenn keine Schwingungsbewegungen stattfinden,

$$\left. \begin{aligned} \lambda &= \lambda'_0 + \frac{7}{2} RT, \\ \lg p &= \frac{\lambda'_0}{RT} + 3,5 \lg T + i' \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (27 b)$$

Wird die Temperatur erhöht, so müssen die Formeln (27 a) in (27 b) übergehen; daraus erhält man einen Zusammenhang zwischen  $\lambda'_0$  und  $\lambda_0$ , sowie zwischen  $i'$  und  $i$ . Etwas Analoges bezieht sich auch auf die vielatomigen Gase. Eine vollständige Ableitung findet man in der vorerwähnten Schrift von A. Eucken (S. 153—156). P. Ehrenfest und V. Trkal geben für die chemische Konstante eines zweiatomigen Gases den Ausdruck

$$i = \frac{8 \pi^2 (2 \pi m p)^{3/2} K^{7/2}}{\sigma h^5} \dots \dots \dots (28)$$

in dem  $m$  die Masse eines Moleküls,  $p$  sein Trägheitsmoment,  $k = R : N$  die Boltzmannsche Konstante und  $\sigma$  die Symmetriezahl, d. h. die Zahl der gleichen Drehmomente bedeuten, so daß z. B.  $\sigma = 2$  für  $J_2$ ,  $\sigma = 12$  für  $CH_4$  (Tetraeder) ist. Für ein vielatomiges Gas finden dieselben Autoren

$$i = \lg \frac{64 \pi^4 k^4 \sqrt{m^3 p q r}}{\sigma h^6} \dots \dots \dots (28 a)$$

wo  $p$ ,  $q$  und  $r$  die Trägheitsmomente des Moleküls sind. J. R. Partington (1922) leitet, gleichfalls unter Benutzung der Quantentheorie und der Methoden der allgemeinen statistischen Mechanik, für ein aus zwei gleichen Atomen bestehendes zweiatomiges Gas die Formel

$$i = \lg \frac{r^2 (2 \pi K)^{7/2}}{h^5 N^{5/2}} + \frac{5}{2} \lg M \dots \dots \dots (28 \text{ b})$$

ab, wo  $M$ ,  $k$ ,  $h$  und  $N$  die früheren Bedeutungen haben. Besteht das Molekül aus zwei verschiedenen Atomen, so muß in (28 b) die Zahl  $\lg 2$  hinzugefügt werden. Eine Formel für den Fall der mehratomigen Gase hat auch J. K. Syrkin (Iwanowo-Wosnjesjensk, 1924) gegeben. Da wir nicht die Möglichkeit haben, auch nur eine der erwähnten Ableitungen zu bringen, begnügen wir uns mit diesen Hinweisen, die dem Leser, der dieser interessanten Frage näher treten will, helfen werden, sich in ihr zurechtzufinden und ihm zeigen sollen, auf Grund welcher ziemlich verschiedenartiger Überlegungen die Plancksche Konstante  $h$  im Ausdruck für den Druck des gesättigten Dampfes erscheinen konnte. Wenden wir uns jetzt zu der Formel (26). In ihr enthält das erste Glied die Weltkonstanten  $R$ ,  $N$  und  $h$  und hängt nicht von der Art des Stoffes ab; setzt man  $R$ ,  $N$  und  $h$  ein, so erhält man

$$i = 10,17 + \frac{3}{2} \lg M \dots \dots \dots (29)$$

Hier ist  $\lg$  das Zeichen des natürlichen Logarithmus. Der Druck  $p$  in (25) ist in CGS-Einheiten, d. h. in Dyn pro Quadratcentimeter, ausgedrückt. Führt man die Dezimallogarithmen (Zeichen  $\text{Lg}$ ) ein und drückt  $p$  in Atmosphären aus, so gewinnt (25) die Gestalt

$$\text{Lg } p = - \frac{Q_0}{RT} + 2,5 T + C \dots \dots \dots (30)$$

wo

$$C = \frac{i}{2,3026} - 6,0057$$

ist, so daß endgültig wird

$$C = - 1,59 + \frac{3}{2} \text{Lg } M \dots \dots \dots (31)$$

Wir wenden uns zu der wichtigen Frage, in welchem Maße die auf quantentheoretischen Überlegungen beruhende Formel (31) der Wirklichkeit entspricht, d. h. mit den Versuchsergebnissen übereinstimmt, die sich auf niedrige Temperaturen beziehen und auf einatomige Gase, oder solche, die sich wie die einatomigen verhalten. Wir erinnern daran, daß  $M$  in (31) das Molekulargewicht des gegebenen Dampfes bedeutet. Die ersten Nachprüfungen der Formel (31) bezogen sich auf Hg,

Ar und  $H_2$ , darauf auch auf Cd und Zn. A. Eucken (1922) gibt folgende Tabelle:

	Hg	Ar	$H_2$	Cd	Zn
$C$ aus Versuchen . . . . .	+ 1,83	+ 0,75	- 1,11	+ 1,52	+ 1,15
$C$ aus (13) . . . . .	+ 1,86	+ 0,81	- 1,14	+ 1,49	+ 1,18
$M =$ . . . . .	200,6	39,88	2,016	112,4	65,37

(32)

Zieht man die Schwierigkeiten in Betracht, mit denen die Bestimmungen der Größe  $C$  (Ausführliches darüber findet man in dem Buche von Nernst) verknüpft sind, so kann man nicht umhin, diese Übereinstimmung des Versuchs mit der Theorie als glänzend zu bezeichnen. In einigen Fällen ist jedoch auch völliges Auseinandergehen beobachtet worden. Dies bezieht sich auf Na und K, wie R. Ladenburg und R. Minkowski (1921) gezeigt haben. Für Natrium fanden sie  $C = 0,846$ , während Formel (31)  $C = 0,46$  ergibt; für Kalium entsprechend  $C = 1,02$  und  $C = 0,80$ . Diese Abweichungen kann man mit der sehr wahrscheinlichen Annahme erklären, daß bei den niedrigen Temperaturen, mit denen man es hier zu tun hat, die Na- und K-Dämpfe, wenigstens teilweise, zweiatomig sind; bestätigt wird dies durch die Bandenspektren, die sie zuweilen besitzen. Betrachten wir noch einige Arbeiten, die in der letzten Zeit erschienen sind. Die Größen für Cd und Zn in der Tabelle (32) sind von G. Heidhausen (1921) auf Grund der Messungen von Egerton des Dampfdrucks dieser Metalle berechnet. Für das erste Glied in (31) findet Heidhausen  $C_0 = -1,62$  (Zn) und  $C_0 = -1,56$  (Cd), statt des theoretischen  $C_0 = -1,59$ . F. A. Henglein (1922) berechnete die chemischen Konstanten für die ein- und zweiatomigen Haloide. Er fand folgende Zahlen:

	Cl	Br	J
Einatomig. . . . . $C =$	+ 0,72	+ 1,26	+ 1,56
Zweiatomig. . . . . $C =$	+ 0,02	+ 1,50	+ 2,55

Die Zahlen für die einatomigen Dämpfe stimmen mit der Formel (31) gut überein. Für zweiatomige Gase wurde ein geringes Anwachsen der Größe  $C$  mit der Temperatur beobachtet.

Mit derselben Frage befaßte sich etwas später K. Wohl (1924). Seine Resultate sind die folgenden:

	Cl	Br	J	HCl
Einatomig. . . . . $C =$	+ 1,66	+ 2,07	+ 2,08	—
Einatomig., theoretisch. . . $C =$	+ 0,73	+ 1,27	+ 1,56	—
Zweiatomig. . . . . $C =$	+ 1,96	+ 2,86	+ 3,44	- 0,40



Die Übereinstimmung mit der theoretischen Formel ist eine sehr schlechte.

Wir haben die Formel (28 b) von J. R. Partington angeführt; bei Benutzung der Dezimallogarithmen ergibt sie

$$C = 12,730 + 2,5 \text{ Lg } M + 2 \text{ Lg } r \dots \dots \dots (32 a)$$

Der Autor gibt folgende Tabelle

	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO	NO
$r \cdot 10^8$ . . . . .	1,8	1,9	1,34	1,90	1,86
$M$ . . . . .	32	28	2,016	28	30
$C$ . . . . .	+ 1,001	+ 0,904	- 2,255	+ 1,205	+ 1,263

F. Simon (1924) fand für Blei  $C = + 2,66$ , während (31)  $C = 1,88$  ( $M = 207$ ) ergibt; ein zu großes  $C$  fand auch Lange für Wolfram. Eine umfangreiche Arbeit veröffentlichten 1924 A. Eucken, E. Karwat und F. Fried, die die chemische Konstante für H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, J<sub>2</sub>, NO, CO, HCl, HBr, HJ, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub> bestimmten. Ein Vergleich der erhaltenen Zahlen mit den für zwei- und vielatomige Gase vorge schlagenen Formeln ergab keine befriedigenden Resultate.

Es ist kein Zweifel möglich, daß die Formeln (26) oder (30) für die einatomigen Gase eine gute Übereinstimmung mit den Versuchsdaten ergeben. Die Frage läßt sich auf die Möglichkeit der Anwendung der Quantentheorie auf die translatorische Bewegung der Gas teilchen zurückführen, d. h. auf eine Erscheinung, die aperiodischen Charakter besitzt. Ungeachtet der großen Zahl von Arbeiten, die oben erwähnt und ferner in der Literaturübersicht angegeben sind, kann diese Frage nicht als völlig geklärt gelten.

#### Literatur.

##### Zu § 1.

- R. Abegg: Zeitschr. f. anorg. Chem. **50**, 309, 1906.  
 W. Kossel: Ann. d. Phys. (4) **49**, 229, 1916; Valenzkräfte und Röntgenspektren. Berlin, Springer, 1921. Die Naturwissensch. 1919, S. 339, 360.  
 A. Werner: Neue Anschauungen auf dem Gebiet der anorganischen Chemie, 3. Aufl. Braunschweig 1913. Die Naturwissensch. 1914, S. 1 (Nobelpreisschrift).

##### Zu § 2.

- Diskussion (13. und 14. Juli 1923). Trans. Farad. Soc. **79**, 450—543, 1923—1924.  
 M. Born und J. Franck: Ann. d. Phys. (4) **76**, 225, 1925; Zeitschr. f. Phys. **31**, 411, 1925.  
 M. Polanyi und E. Wigner: Zeitschr. f. Phys. **33**, 429, 1925.

##### Zu § 3.

- E. Radel: Zeitschr. f. phys. Chem. **95**, 378, 1915.  
 A. Einstein: Ann. d. Phys. (4) **17**, 132, 1905; **37**, 832, 1912; **38**, 881, 1912.

- E. Warburg: Ber. Berl. Akad. 1911, S. 746; 1912, S. 216; 1913, S. 644; 1914, S. 872; 1915, S. 230; 1916, S. 314; 1918, S. 300, 1228; 1919, S. 960; Zeitschr. f. Elektrochem. **26**, 54, 1920 (enthält eine Übersicht aller seiner Arbeiten); Naturwissensch. 1924, S. 1058 (Übersicht).
- J. Stark: Zeitschr. f. Phys. 1908, S. 58, 889.
- O. Stern und M. Volmer: Zeitschr. f. wissensch. Photographie **19**, 275, 1920; Phys. Zeitschr. 1919, S. 183.
- W. Nernst: Phys. Zeitschr. 1920, S. 21.
- E. Warburg: Naturwissensch. 1924, S. 1058.
- F. Haber und W. Zisch: Zeitschr. f. Phys. **9**, 302, 1922.
- H. Fränz und H. Kallmann, Naturwissensch. 1925, S. 441.

## Zu § 4.

- W. Nernst: Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes, 2. Aufl. Halle (Saale), W. Knapp, 1924.
- O. Sackur: Nernst-Festschrift 1912 S. 405; Ann. d. Phys. (4) **40**, 67, 1913.
- H. Tetrode: Ann. d. Phys. (4) **38**, 434, 1912; **39**, 255, 1912; Amsterd. Proc. **17**, 1167, 1915.
- O. Stern: Phys. Zeitschr. **14**, 629, 1913; Ann. d. Phys. (4) **44**, 520, 1914; Zeitschr. f. Elektrochem. **25**, 66, 1919.
- Lenz: Vorträge der Wolfskehlstiftung 1913 in Göttingen, S. 125. Teubner 1914.
- K. F. Herzfeld: Phys. Zeitschr. **22**, 186, 1921.
- W. Nernst: Verh. d. D. Phys. Ges. 1916, S. 83.
- A. Eucken: Ergebnisse der exakten Naturwissensch. **1**, 120 (siehe S. 148), 1922.
- M. Planck: Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung, 4. Aufl., 1921.
- P. Ehrenfest und V. Trkal: Ann. d. Phys (4) **65**, 609, 1921; Proc. Amsterdam **23**, 162, 1920.
- P. Scherrer: Gött. Akad. Ber. 1916, S. 154.
- W. Schottky: Phys. Zeitschr. 1921, S. 1; 1922, S. 9; Ann. d. Phys. (4) **68**, 481, 1922.
- E. Brody: Zeitschr. f. Phys. **6**, 79, 1921.
- J. R. Partington: Phil. Mag. (6) **44**, 988, 1922.
- R. Ladenburg und R. Minkowski: Zeitschr. f. Phys **8**, 137, 1921.
- G. Heidhausen: Zeitschr. f. Elektrochem. **27**, 69, 1921.
- F. A. Henglein: Zeitschr. f. Phys. **12**, 245, 1922.
- D. Enskog: Ann. d. Phys. (4) **72**, 321, 1923.
- Géza Schay: Zeitschr. f. Phys. **25**, 37, 1924.
- E. Schrödinger: Phys. Zeitschr. 1924, S. 41.
- F. Simon: Zeitschr. f. phys. Chem. **110**, 572, 1924.
- Lange: ebenda **110**, 343, 1924.
- K. Wohl: ebenda **110**, 166, 1924.
- J. K. Syrkin: Zeitschr. f. Phys. **24**, 355, 1924.
- A. Eucken: E. Karwat und F. Fried: ebenda **29**, 1, 1924.

## Vierzehntes Kapitel.

### Die Isotopen.

**§ 1. Radioaktive Isotopen.** Indem wir dieses Kapitel den Isotopen widmen, haben wir in erster Linie eine Erscheinung im Auge, die von F. W. Aston um das Jahr 1919 entdeckt worden ist, nämlich die Isotopie von nicht-radioaktiven Elementen. Es ist dies ein Thema, das unserer Aufgabe, die Haupterrungenschaften der Physik in der Zeit seit 1914 darzulegen, völlig entspricht. Der Vollständigkeit halber wollen wir jedoch zuerst in aller Kürze die Frage nach den Isotopen der radioaktiven Elemente, deren Ordnungszahl  $Z > 80$  (Hg) ist, betrachten. Wir haben es hier mit folgenden Elementen zu tun:

$$\left. \begin{array}{cccccccccccc} Z = & 81 & 82 & 83 & 84 & 86 & 88 & 89 & 90 & 91 & 92 \\ & \text{Tl} & \text{Pb} & \text{Bi} & \text{Po} & \text{Em} & \text{Ra} & \text{Ac} & \text{Th} & \text{Pa} & \text{U} \\ A = & 204,4 & 207,2 & 209,0 & (210,0) & (222,0) & 226,0 & (226) & 232,1 & (230) & 238,2 \end{array} \right\} . \quad (1)$$

Die Elemente  $Z = 85$  und  $87$  sind noch nicht entdeckt; Pa ( $Z = 91$ ) ist das Zeichen des Paraktiniums;  $A$  sind die üblichen Atomgewichte; die eingeklammerten Zahlen sind zweifelhaft. In Bd. IV, 2 (erste Auflage) war das umfangreiche, von dem (1921) so früh verstorbenen L. S. Kolowrat-Czerwinski verfaßte Kap. 18 den radioaktiven Erscheinungen gewidmet. Wir haben durchaus nicht die Absicht, hier eine Vervollständigung dieses Kapitels zu geben, denn das bleibt einer neuen Auflage des betreffenden Bandes vorbehalten; dies ist auch nicht so eilig, denn es steht uns ja das ausgezeichnete Buch von K. Fajans (1922) zur Verfügung. Wir verweilen lediglich bei der Frage nach den Isotopen der radioaktiven Körper, denn selbst die Bezeichnung „Isotopie“ kam in Bd. IV, 2 nicht vor, da sie zurzeit, als L. S. Kolowrat-Czerwinski das 18. Kap. schrieb, noch nicht existierte. Jedoch hat er in § 11 jenes Kapitels eine Tabelle gegeben, welche die Isotopie von verschiedenen radioaktiven Elementen (in dieser Tabelle und auch im Text ist die Ordnungszahl der Elemente mit dem Buchstaben  $N$  bezeichnet) klar zutage treten läßt, und etwas weiter ist sogar von Elementen die Rede, die die gleiche Ordnungsnummer besitzen; dies sind ja eben die Isotopen. Nicht erwähnt war ferner der „Verschiebungssatz“, durch den die Ordnungszahlen der radioaktiven Elemente bestimmt werden. Mit ihm wollen wir beginnen.

Im Jahre 1913 haben fast gleichzeitig A. S. Russel (in nicht endgültiger Form) und unabhängig voneinander K. Fajans und F. Soddy den berühmten Verschiebungssatz entdeckt; er besteht aus zwei Teilen:

1. Wenn ein Element, das die Ordnungszahl  $Z$  besitzt, ein  $\alpha$ -Teilchen aussendet, so ist diese Zahl für das neue Element gleich  $Z - 2$ .

2. Sendet ein Element von der Ordnungszahl  $Z$  ein  $\beta$ -Teilchen aus, so beträgt diese Zahl für das neue Element  $Z + 1$ .

Im ersten Falle erfolgt eine Verschiebung um zwei Stellen (zwei Gruppen des periodischen Systems) nach links; im zweiten Falle um eine Stelle nach rechts. Diese Gesetze, die vor dem Erscheinen der Bohrschen Theorie ausgesprochen wurden, resultieren aus dieser letzteren als notwendige Folge. In der Tat! Sendet der Atomkern ein aus vier Protonen und zwei Elektronen bestehendes  $\alpha$ -Teilchen aus, so nimmt seine positive Ladung der absoluten Größe nach um  $2e$  ab, wo  $e$  die Ladung des Elektrons bedeutet. Damit das übriggebliebene Atom neutral werden kann, muß es zwei von den Elektronen, die den Kern umgeben, und deren Zahl der Ordnungszahl  $Z$  des Elements gleich ist, verlieren; es ist also klar, daß  $Z$  um zwei Einheiten kleiner werden muß. Gleichzeitig nimmt das Atomgewicht  $A$ , das der Zahl der Protonen im Atomkern gleich ist, um vier Einheiten ab. Wenn aus dem Atomkern ein  $\beta$ -Teilchen, d. h. ein Elektron herausfliegt, so vergrößert sich die Kernladung um die Größe  $e$  und das Atom wird erst neutral, nachdem es von irgendwoher den Elektronen, die seinen Kern umgeben, ein weiteres hinzufügt. Dabei nimmt die Ordnungszahl um eine Einheit zu; das Atomgewicht bleibt jedoch unverändert. Aus den beiden Verschiebungssätzen folgt, daß unter ein und derselben Ordnungszahl, d. h. in ein und derselben Zelle des periodischen Systems, mehrere radioaktive Elemente vereint erscheinen müssen. So ist es z. B. klar, daß nach dem Verlust eines  $\alpha$ - und zweier  $\beta$ -Teilchen das Element gewissermaßen in die Zelle zurückkehrt, in der es sich ursprünglich befand. Übrigens ergibt sich die Notwendigkeit des Erscheinens mehrerer Elemente in ein und derselben Zelle schon daraus, daß gegenwärtig etwa 40 verschiedene radioaktive Elemente bekannt sind, die alle in den 12 Zellen, von  $Z = 81$  bis  $Z = 92$  untergebracht werden müssen; eigentlich sogar in nur 10 Zellen, denn so sonderbar es auch erscheinen mag, in den Zellen  $Z = 85$  und  $Z = 87$ , deren Grundelemente noch nicht gefunden sind, ist bis jetzt kein einziges radioaktives Element hineingekommen.

Alle Elemente, die die gleiche Ordnungszahl besitzen, d. h. in ein und derselben Zelle des periodischen Systems untergebracht sind, werden

als Isotope bezeichnet, wobei öfters auch der Name des Elements beigefügt wird, das als ihr Hauptrepräsentant gilt und das in der Tabelle (1) angegeben ist; so spricht man von den Isotopen des Bleis ( $Z = 82$ ), des Radiums ( $Z = 88$ ), des Thoriums ( $Z = 90$ ) usw. Die Bezeichnung „Isotope“ (desselben Platzes) hat F. Soddy 1913 vorgeschlagen; die Isotopie ist nicht etwa eine besondere Eigenschaft gewisser Elemente, sondern bringt nur das gegenseitige Verhältnis einer Gruppe von Stoffen zum Ausdruck; eine solche Gruppe wird zuweilen Plejade genannt.

Die Frage, ob man die Stoffe, die eine Plejade von Isotopen bilden, als verschiedene „Elemente“ oder als Abarten eines und desselben Elementes zu betrachten hat, blieb längere Zeit unentschieden. Gegenwärtig ist die zweite Lösung allgemein angenommen. Es ist also festgesetzt, daß es vom Wasserstoff bis zum Uran nur 92 verschiedene Elemente gibt, wobei man die Stoffe, die eine Plejade bilden, d. h. die Isotopen mit einem gemeinsamen  $Z$ , als Abarten ein und desselben Elementes betrachtet.

Besonders wichtig ist der Umstand, daß die Isotopen verschiedene Atomgewichte  $A$  besitzen; die Differenz geht bis zu acht Einheiten. Wodurch sich die Isotopen (Glieder einer Plejade) vom Standpunkt der Bohrschen Theorie unterscheiden, kann nicht mit Bestimmtheit gesagt werden. Es ist klar, daß die Zahl der Elektronen, die die Atomkerne umgeben, bei allen die gleiche ist, und daß gleiches sich auch auf die positive Ladung der Kerne bezieht, d. h. auf das Übergewicht der Protonenzahl gegenüber der Zahl der Elektronen im Kern. Jedoch ist die Zahl der Protonen und folglich auch der Elektronen in den Kernen, die ja dem Zahlenwert des Atomgewichts  $A$  gleich ist, bei den Isotopen verschieden. Auf die Frage: „Was ist ein Element?“, müssen wir heute folgende Antwort geben: „Ein Element ist ein solcher Stoff, in dem alle Atome ein und dieselbe positive Kernladung besitzen, d. h. das gleiche Übergewicht der positiven Elektrizität gegenüber der negativen.“ Diese Kernladung ist gleich der Ordnungszahl  $Z$  des Elements im periodischen System von Mendelejeff. Die chemischen Eigenschaften der Isotopen, sind einander derart gleich, daß es keine Möglichkeit gibt, ein Gemisch von Isotopen auf chemischem Wege in seine Bestandteile zu zerlegen. Gleiches bezieht sich auch auf die physikalischen Eigenschaften, sofern sie nicht von den Atomgewichten abhängen. Eine tausendmal wiederholte Umkristallisierung ändert nicht wahrnehmbar das Mengenverhältnis der Isotopen im Gemisch (siehe weiter unten). Die Dichten der Isotopen sind ihren Atomgewichten streng proportional, so daß ihre Molekularvolumina völlig gleich sind; dies konnte, wie man aus folgender Tabelle ersieht, für gewöhnliches Blei und für RaG (Uranblei) bewiesen werden:

	Atomgewicht	Dichte	Atomvolumen
Gewöhnliches Blei . . . . .	207,20	11,337	18,28
Uranblei . . . . .	206,09	11,273	18,28

Eine gesättigte Lösung  $\text{RaG}(\text{NO}_3)_2$  besitzt geringere Dichte, als eine gesättigte Lösung  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ; die molekulare Konzentration und der Brechungskoeffizient sind bei beiden Lösungen gleich. Die Beweglichkeit der Ionen (Bd. IV, 2, zweite Auflage) stimmt bei beiden Salzen bis zu 0,01 Proz. überein. Die Schmelzungspunkte von Pb und RaG sind bis zu  $0,06^\circ$  gleich; ihre Röntgenspektren stimmen mit einer Genauigkeit von 0,05 Prom. der Wellenlänge überein. A. S. Russel und Rossi (1912) fanden keinen Unterschied zwischen den Spektren des reinen Thoriums und eines Gemisches von Thorium und Ionium. Eine sehr interessante Untersuchung haben H. Kamerlingh Onnes und W. Tuyn ausgeführt, indem sie den elektrischen Widerstand des gewöhnlichen Bleis (Pb) und des Uranbleis (RaG) bei den Temperaturen des flüssigen Heliums verglichen. Es zeigte sich, daß Pb und RaG zu Supra-Leitern (Kap. 15) werden, d. h. daß ihr Widerstand bei ein und derselben Temperatur  $7,2^\circ \text{K}$  verschwindet; die Temperaturdifferenz übersteigt nicht  $\frac{1}{40}^\circ$ . Bei höheren Temperaturen (bis zu  $14^\circ \text{K}$ ) ist ihr Widerstand völlig gleich.

Wir haben mit dem Namen Isotopen solche Abarten ein und desselben Elementes bezeichnet, die gleiche Ordnungsnummern  $Z$ , doch verschiedene Atomgewichte  $A$  besitzen. Offenbar muß es auch Abarten von zwei verschiedenen Elementen geben, die verschiedene Ordnungsnummern  $Z$ , aber gleiche Atomgewichte  $A$  haben. Man nennt sie „Isobaren“. Hierher müssen offenbar je zwei radioaktive Elemente gehören, von denen das eine aus dem anderen erhalten wird, wenn aus dem Kern des letzteren ein  $\beta$ -Teilchen, d. h. ein Elektron ausgeschleudert wird. Neiburger (1921) hat die Gesamtheit aller Isotopen in vier Klassen eingeteilt; die Möglichkeit einer solchen Einteilung erscheint jedoch nicht als genügend begründet.

Zum Schluß bringen wir ein Verzeichnis aller radioaktiven Isotopen, geordnet nach den einzelnen Plejaden, von denen jede, entsprechend der Tabelle (1), durch ihre Ordnungszahl  $Z$  bestimmt wird. Voran steht der Stoff, mit dessen Namen üblicherweise die betreffende Plejade charakterisiert wird, wenn man von den „Isotopen dieses oder jenes Stoffes“ spricht; dies sind eben die Stoffe, die in der Tabelle (1) angeführt sind. Man hat hier zwei Fälle zu unterscheiden. Wir haben den ersten Fall, wenn in der Natur ein nicht-radioaktiver Stoff vorkommt, der bis vor kurzer Zeit für ein Element gehalten wurde, sich aber jetzt als ein Gemisch von mehreren Isotopen, d. h. Abarten eines Elementes, erwiesen hat. Hierher gehören: Thallium, Blei, Wismut, Thorium

Ord.-Zahl	Name des Elementes	Sein Symbol	Verbindgs.-gewicht	Namen der Isotopen	Ihr Symbol	Atomgewicht	Periode
81	Thallium	Tl	204,1	—	—	—	Stabil
	—	—	—	Aktinium C''	Ac C''	(206)	4,76 Min.
	—	—	—	Thorium C''	Th C''	208	3,2 Min.
	—	—	—	Radium C''	Ra C''	210	1,32 Min.
82	Blei	Pb	207,2	—	—	—	Stabil
	—	—	—	Radium G (Uranblei)	Ra G	206	Stabil
	—	—	—	Thorium D (Thoriumblei)	Th D	208	Stabil
	—	—	—	Aktinium D	Ac D	(206)	Stabil
	—	—	—	Radium D	Ra D	210	16 Jahre
	—	—	—	Thorium B	Th B	212	10,6 Stunden
	—	—	—	Aktinium B	Ac B	(210)	36,1 Min.
	—	—	—	Radium B	Ra B	214	26,8 Min.
83	Wismut	Bi	209,0	—	—	—	Stabil
	—	—	—	Radium E	Ra E	210	4,85 Tage
	—	—	—	Thorium C	Th C	212	60,8 Min.
	—	—	—	Radium C	Ra C	214	19,5 Min.
	—	—	—	Aktinium C	Ac C	(210)	2,16 Min.
84	Polonium	Po	210	Polonium (Radium F)	Po (Ra F)	210	136 Tage
	—	—	—	Radium A	Ra A	218	3,05 Min.
	—	—	—	Thorium A	Th A	216	0,14 Sek.
	—	—	—	Aktinium A	Ac A	(214)	0,002 Sek.
	—	—	—	Aktinium C'	Ac C'	(210)	10-3 Sek.
	—	—	—	Radium C'	Ra C'	214	10-7 Sek.
	—	—	—	Thorium C'	Th C'	212	10-11 Sek.
85	—	—	—	—	—	—	—
86	Emanation	Em	222	Radiumemanation	Ra Em	222	3,810 Tage
	—	—	—	Thoriumemanation	Th Em	220	54,5 Sek.
	—	—	—	Aktiniumemanation	Ac Em	(218)	3,9 Sek.
87	—	—	—	—	—	—	—
88	Radium	Ra	226,0	Radium	Ra	226,0	1580 Jahre
	—	—	—	Mesothorium I	MsThI	228	6,7 Jahre
	—	—	—	Aktinium X	Ac X	(222)	11,2 Tage
	—	—	—	Thorium X	Th X	224	3,64 Tage
89	Aktinium	Ac	226	Aktinium	Ac	(226)	20 Jahre
	—	—	—	Mesothorium II	MsThII	228	6,2 Stunden
90	Thorium	Th	232,1	—	—	—	2,2 · 10 <sup>10</sup> Jahre
	—	—	—	Ionium	Io	230	10 <sup>6</sup> Jahre
	—	—	—	Radiothorium	Ra Th	228	1,90 Jahre
	—	—	—	Uran X <sub>1</sub>	U X <sub>1</sub>	234	23,8 Tage
	—	—	—	Radioaktinium	Ra Ac	(226)	18,9 Tage
	—	—	—	Uran γ	U γ	(230)	25,5 Stunden
91	Protaktinium	Pa	230	Protaktinium	Pa	(230)	10 <sup>4</sup> Jahre
	—	—	—	Uran X <sub>2</sub> (Brevium)	U X <sub>2</sub>	234	1,15 Min.
	—	—	—	Uran Z (?)	U Z	(234 ?)	6,7 Stunden(?)
92	Uran	U	228,2	—	—	—	—
	—	—	—	Uran I	U I	238	4,9 · 10 <sup>9</sup> Jahre
	—	—	—	Uran II	U II	234	2 · 10 <sup>6</sup> Jahre

und Uran. Bei solchen Stoffen kann nicht vom Atomgewicht gesprochen werden, sondern nur vom Gewicht, das sie in chemischen Verbindungen aufweisen, wobei das Verhältnis zwischen den Bestandteilen des Gemisches unverändert bleibt. Man bedient sich heute statt des Wortes Atomgewicht der Bezeichnung Verbindungsgewicht. Den zweiten Fall haben wir, wenn alle Abarten eines Elementes, die eine Plejade bilden, radioaktive Stoffe sind. Man charakterisiert dann die ganze Plejade mit dem Namen des Stoffes, dessen Periode (siehe unten) am größten ist, d. h. die als besonders stabil erscheint. Es ist ein Fall vorgekommen, wo die Wahl eines solchen Repräsentanten einer Plejade, nämlich der Plejade  $Z = 91$ , abgeändert werden mußte. Es war zuerst nur ein Stoff  $UX_2$  bekannt, für den  $Z = 91$  ist; seine Periode beträgt 1,15 Minuten. Infolge seiner Kurzlebigkeit wurde er mit dem Namen Brevium (Bv) belegt und in der Zelle  $Z = 91$  des periodischen Systems untergebracht. Darauf wurde aber das Protaktinium (Pa) entdeckt, das gleichfalls  $Z = 91$  besitzt und dessen Periode  $10^4$  Jahre beträgt; es wurde nun in der betreffenden Zelle das Pa untergebracht, und sie trug fortan seinen Namen, während die Bezeichnung Brevium statt Uran  $X_2$  allmählich aus dem Gebrauch kommt. Zu dem zweiten Falle gehören: Polonium, Emanation, Radium, Aktinium und Protaktinium.

In der vorstehenden Tabelle geben wir eine Übersicht aller Stoffe, die sich in den Zellen  $Z = 81$  bis  $Z = 92$  des periodischen Systems befinden; die Elemente  $Z = 85$  und  $Z = 87$  sind noch nicht entdeckt. Die Tabelle weist acht Rubriken auf. In der ersten steht die Ordnungszahl  $Z$  des Elementes, in der zweiten sein Name; in der dritten sein Symbol; in der vierten sein Verbindungsgewicht im ersten der beiden erwähnten Fälle; in der fünften die Namen der Isotopen; in der sechsten ihre Symbole; in der siebenten ihre Atomgewichte und in der achten ihre Periode, d. h. die Zeit, in der die Hälfte einer gegebenen Menge des Stoffes zerfällt (Bd. IV, 2, erste Auflage, Kap. 18, § 4).

Die eingeklammerten Zahlen der siebenten Rubrik sind zweifelhaft. In jeder Plejade sind die Isotopen nach abnehmender Periode geordnet. In der Zelle  $Z = 91$  haben wir das Uran  $Z$  untergebracht, dessen Platz in den radioaktiven Reihen noch nicht feststeht.

**§ 2. Die Entdeckung der nicht-radioaktiven Isotopen.** Diese große Entdeckung wurde um das Jahr 1919 gemacht. Einige diesbezügliche Gedanken sind auch früher im Zusammenhang mit der allgemeinen Frage nach der Verwandtschaft der Elemente untereinander ausgesprochen worden. Bereits 1815 hat der englische Arzt W. Prout dem Gedanken Ausdruck verliehen, daß die Atomgewichte aller Elemente ganze Vielfache des Atomgewichts des Wasserstoffs seien, und derselbe Gedanke ist auch 1817 von Meinecke ausgesprochen worden. Man mußte ihn jedoch verlassen,



als die vollkommeneren Methoden der Bestimmung von Atomgewichten gezeigt hatten, daß viele von ihnen zweifellos ganzen Zahlen mit Brüchen gleich sind. Offen blieb die Frage, ob tatsächlich alle Atome ein und desselben Elementes einander völlig identisch sind, oder ob sie verschiedene Gewichte besitzen, wobei das experimentell bestimmte Atomgewicht lediglich einen gewissen Mittelwert darstellt. Im Laufe fast des ganzen 19. Jahrhunderts hat diese Frage keinerlei Zweifel hervorgerufen. Sie ist gleichzeitig von P. Schützenberger und A. Butleroff (1882) und darauf mit besonderer Energie von W. Crookes (1886 bis 1889) aufgegriffen worden; letzterer befaßte sich mit ihr in seiner Rede in der chemischen Sektion der Versammlung der British Association in Birmingham (1886) und in einigen späteren Abhandlungen. So weist er z. B. auf Ca hin, dessen Atomgewicht  $A$  gleich 40 gesetzt wird, obwohl in ihm die Anwesenheit von Atomen möglich ist, für die  $A = 39$  und  $A = 41$ , oder sogar  $A = 38$  und  $A = 42$  ist. Ferner versuchte er seine Idee mit den Resultaten einiger an seltenen Erden ausgeführten Untersuchungen zu stützen. Jedoch mußte seine Idee verlassen werden, als eine vollständigere Trennung der seltenen Erden voneinander ermöglicht wurde und die von ihm gefundenen Erscheinungen eine einfachere Erklärung fanden. Viel später sprachen D. Strömholm und T. Svedberg (1909) von neuem den Gedanken aus, daß viele von den gewöhnlichen, d. h. nicht-radioaktiven Elementen aus Atomen bestehen, die einander sehr ähnlich sind, jedoch ungleiche Gewichte besitzen.

In der Literaturübersicht zu § 1 sind die Bücher von F. W. Aston (1922) und A. Damiens (1923) erwähnt. Eine vorzügliche Übersicht in der Frage nach den Isotopen findet man in einer Abhandlung von Mme Pierre (Marie) Curie (1923). Großes Interesse bietet die von der Londoner Royal Association am 3. März 1921 veranstaltete „Diskussion“; an ihr nahmen teil J. J. Thomson (Hauptbericht), F. W. Aston, F. Soddy, T. R. Merton und F. A. Lindemann.

Die erste Zerlegung eines Elementes in zwei Bestandteile mit verschiedenen Atomgewichten gelang beim Neon, dessen Atomgewicht gleich 20,2 ist. Diese Zerlegung gelang nach zwei Methoden, und zwar nach der Parabelmethode von J. J. Thomson und nach der Methode der vielfachen Diffusion des Gases. Wir beginnen mit der ersteren, die bereits ziemlich ausführlich in Bd. IV, 2 (erste Auflage), Kap. 12, betrachtet wurde; ein bedeutender Teil dieses Kapitels, beginnend mit § 8, ist den Kanalstrahlen gewidmet. Wir erinnern bloß daran, daß man diese Strahlen im Raume hinter der Kathode einer Entladungsröhre erhält, wenn die Kathode Öffnungen (Kanäle) enthält, durch die die positiv geladenen im Raume zwischen der Anode und der Kathode entstandenen Teilchen hindurchfliegen können. Indem sie sich im Raume hinter der Kathode bewegen, unterliegen diese Teilchen häufigen Veränderungen hauptsächlich in

bezug auf die Größe, aber auch auf das Vorzeichen ihrer Ladung, zuweilen aber auch auf ihre Zusammensetzung. Teilchen, die gleiche Zusammensetzung haben, können bereits beim Eintritt in den Raum hinter der Kathode verschiedene elektrische Ladungen besitzen. In demselben Kap. 12 (Bd. IV, 2, erste Auflage) wurde in § 9 die Frage nach dem Einfluß des elektrischen und des magnetischen Feldes auf ein dünnes Bündel Kanalstrahlen betrachtet. Wir begnügen uns mit der Wiederholung des Resultats. Angenommen, ein solches Bündel sei der Wirkung zweier paralleler Felder ausgesetzt, die Ablenkungen senkrecht aufeinander und natürlich senkrecht zur Richtung des Bündels hervorrufen. In diesem Falle läßt sich die Größe der Ablenkung des Bündels von der geradlinigen Bahn leicht berechnen. Stellt man in den Weg, den das Bündel nimmt, in einer gewissen Entfernung von dem Wirkungsort der beiden Felder eine fluoreszierende oder, noch besser, eine photographische Platte senkrecht zum Bündel, so erhält man auf ihr an der Stelle, wo der Strahl sie trifft, einen Fleck. Sind keine Felder vorhanden, so wird sich der Fleck auf der Linie des nicht abgelenkten Bündels befinden; sind Felder vorhanden, so wird er abgelenkt, wobei sich folgendes erweist. Bei gegebenen unveränderlichen Feldspannungen und bei gegebener Verteilung aller Teile der Apparatur hängen die Koordinaten des abgelenkten Fleckes erstens vom Verhältnis der Ladung der Teilchen zu ihrer Masse  $m$ , und zweitens von der Geschwindigkeit  $v$  der Teilchen ab. Die Ladung kann nur aus einer ganzen Zahl  $n$  der positiven oder negativen Ladungen  $e$ , wo  $e$  die absolute Größe der Elektronladung ist, bestehen, so daß sie in der Form  $ne$  geschrieben werden kann. Somit hängt die Lage des Fleckes von zwei Größen ab:

$$\frac{ne}{m} \text{ und } v \dots\dots\dots (2)$$

Wären alle Teilchen des Kanalstrahls einander völlig gleich, oder besäßen sie bei gleicher Geschwindigkeit  $v$  das gleiche Verhältnis  $ne:m$ , so würde man auf der Platte tatsächlich nur einen Fleck erhalten. Jedoch haben wir im Kanalstrahl stets Teilchen mit verschiedenen Massen  $m$  und Ladungen  $ne$  (der Größe, zuweilen auch dem Vorzeichen nach); außerdem bewegen sich die Teilchen von gleichem  $ne:m$  mit verschiedenen Geschwindigkeiten. Es zeigt sich, daß der geometrische Ort der Flecke, die man von Teilchen mit gleichem  $ne:m$ , doch verschiedenen Geschwindigkeiten  $v$  erhält, eine Parabel ist; Teilchen mit verschiedenen  $ne:m$  ergeben verschieden gelegene Parabeln. Man erhält somit auf der Platte eine Reihe von Parabeln, wobei jede von Teilchen hervorgerufen wird, die eine bestimmte Größe des Verhältnisses  $ne:m$  besitzen; die verschiedenen Punkte ein und derselben Parabel entsprechen den verschiedenen Geschwindigkeiten  $v$  dieser

Teilchen. Je größer  $v$ , desto geringer die Ablenkung der Teilchen, d. h. desto näher am Anfang der Parabel, der am mittleren Fleck liegt, befindet sich der entsprechende Punkt. Dieser mittlere Fleck ist stets vorhanden; hervorgerufen wird er von den nicht-geladenen Teilchen. In § 10, Kap. 12, Bd. IV, 2 (erste Auflage), war eine Parabelgruppe abgebildet.

Die Parabelmethode wurde von J. J. Thomson erfunden und vervollkommnet (1912). In seinem Bericht am 17. Januar 1913 in der Londoner Königlichen Gesellschaft hat er die Resultate einer Untersuchung des Neons mitgeteilt. Es hat sich gezeigt, daß außer einer intensiven Parabel, die  $n = 1$  und einem  $m$  etwa gleich 20 entspricht, noch eine zweite schwächere Parabel mit  $m = 22$  vorhanden ist. Ihre Intensität wächst und nimmt ab mit der Intensität der Parabel  $m = 20$ ; sie verschwindet, wenn letztere ganz schwach ist. Die Herkunft dieser zweiten Parabel kann nicht der Verbindung  $\text{NeH}_2$  ( $m = 20 + 2 = 22$ ) zugeschrieben werden, deren Existenz sehr wenig wahrscheinlich ist. Man muß annehmen, daß in dem aus der Luft herrührenden Neon ein Stoff vorhanden ist, dessen Atomgewicht 22 beträgt oder, mit anderen Worten, daß es zwei Neone gibt, von denen das eine ein Atomgewicht, jedenfalls unter 20,2, das andere ein Atomgewicht von 22 besitzt. Die Zahl 20,2 erhält man als einen Mittelwert nach der Mischungsregel. Dies war der erste Hinweis auf die Existenz einer Isotopie unter den nicht-radioaktiven Elementen. Ein Schüler von J. J. Thomson, F. W. Aston, der zufällig ein gewisses Quantum sehr reinen Neons zur Verfügung hatte, wiederholte das Experiment nach der Parabelmethode und erhielt dasselbe Resultat, d. h. zwei Parabeln mit demselben Verhältnis der Intensitäten, wie es J. J. Thomson fand. Darauf unternahm F. W. Aston eine Reihe von Arbeiten, um die beiden Bestandteile des Neons voneinander zu trennen oder wenigstens zwei solche Proben Neon zu erhalten, deren Dichten sich um eine wahrnehmbare Größe unterscheiden; dieses hätte bedeutet, daß in ihnen die beiden Bestandteile in verschiedener Proportion vermengt sind. Um die Dichten von geringen Gasmengen sehr genau messen zu können, konstruierte Aston einen besonderen Apparat in Gestalt einer Mikrowage (Bd. I). Darauf versuchte er die zwei verschiedenen Proben des Neons auf dem Wege der Fraktionierung zu gewinnen, d. h. durch aufeinander folgende Destillation der Teile des Neons, das in Holzkohle, mit flüssiger Luft gekühlt, verdichtet wurde. Jedoch ergab diese Methode kein Resultat, denn die Dichten der verschiedenen Portionen des Neons unterschieden sich nicht merklich voneinander. Darauf unternahm Aston die Trennung des Neons in ungleiche Teile mittels einer mehrfachen Diffusion des Gases durch Tonwände. Dabei gelang es, zwei Portionen Neon zu gewinnen, deren Dichten 20,15 und 20,28 betragen, wenn die Dichte des Sauerstoffes gleich 32 gesetzt wird. Diese Differenz ist viel

größer, als daß man sie fremden Beimengungen oder Beobachtungsfehlern zuschreiben könnte. Somit erhielt Aston zwar keine völlige Trennung des Neons in zwei verschiedene Gase, doch war immerhin zweifellos bewiesen, daß es nicht aus gleichen Atomen besteht, sondern daß zu seinem Bestand Atome von mindestens zwei verschiedenen Arten gehören.

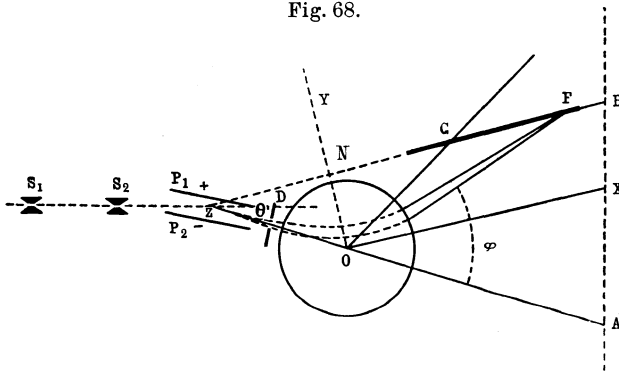
Die Frage nach der Existenz von Isotopen unter den nicht-radioaktiven Elementen ist 1919 dank den weiteren Untersuchungen von F. W. Aston endgültig gelöst worden. Außer ihm muß A. J. Dempster (in Chicago) genannt werden, der nach einer anderen Methode, als Aston, arbeitet. Die Methoden, deren sich diese Forscher bedient haben, wollen wir jetzt beschreiben.

F. W. Aston vervollkommnete die Methode von J. J. Thomson, indem er einen Apparat konstruierte, dem er den Namen Massenspektrograph gab. Diese Bezeichnung erklärt sich folgendermaßen. In einem Bündel Kanalstrahlen haben wir, wie gesagt, Teilchen von verschiedenen Massen  $m$  und verschiedenen Ladungen  $ne$ . Der Apparat von Aston zerlegt dieses Bündel in seine Bestandteile, indem er diese Teile zwingt, in verschiedenen Punkten einer Geraden, die auf der Oberfläche einer photographischen Platte liegt, Abdrücke zu hinterlassen. Diese Gerade erinnert an das Spektrum der Strahlungsenergie, dessen Punkte oder Linien verschiedenen Frequenzen  $\nu$  oder Wellenlängen  $\lambda$  entsprechen, während im Massenspektrographen die einzelnen Punkte oder Flecke verschiedenen Werten der Größe  $ne:m$  und bei gleichen Ladungen verschiedenen Massen  $m$  der Teilchen des zusammengesetzten Kanalstrahls entsprechen. Ein wesentlicher Unterschied zwischen den Methoden von Aston und J. J. Thomson besteht darin, daß die Parabeln durch Punkte, oder vielmehr Flecke ersetzt sind, wobei in einem jeden sozusagen eine ganze Parabel konzentriert ist, denn auf ein und dieselbe Stelle der Platte treffen alle Teilchen, für die die Größe  $ne:m$  denselben Zahlenwert besitzt, wie groß auch ihre Geschwindigkeit  $v$  sein möge. Das Prinzip des Massenspektrographen ersieht man aus der Fig. 68.

Wenn die positiv geladenen Teilchen an die Kathode gelangen, gehen sie durch zwei enge Spalte  $S_1$  und  $S_2$ , so daß man ein dünnes Bündel Kanalstrahlen erhält. Dieses Bündel tritt in das elektrische Feld zwischen den Platten  $R_1^+$  und  $R_2^-$  eines geladenen Kondensators; hier werden die Teilchen abgelenkt, und zwar umso stärker, je geringer ihre Geschwindigkeit  $v$ . Beim Austritt der Teilchen aus dem elektrischen Felde bilden sie ein divergierendes Bündel, das in erster Annäherung als vom Punkte  $Z_1$  auf der Geraden  $S_1S_2$  auf halbem Wege innerhalb des Feldes ausgehend angenommen werden kann. Ein Teil der Strahlen, vom Diaphragma  $D$  ausgeschieden, gelangt darauf in ein

Magnetfeld, das zwischen zwei runden Magnetpolen liegt; einer davon ist in Fig. 68 in Gestalt eines Kreises mit dem Mittelpunkt  $O$  abgebildet. Somit sind die Kraftlinien der beiden Felder, des elektrischen und des magnetischen, hier senkrecht zueinander, während sie in der Anordnung von J. J. Thomson einander parallel waren. Die Magnetpole liegen so, daß sie eine Ablenkung der Teilchen entgegengesetzt der Ablenkung ergeben, die sie im elektrischen Felde erfuhren (in der Anordnung von J. J. Thomson stehen die Ablenkungen senkrecht aufeinander). Auch hier ist die Ablenkung umso größer, je geringer die Geschwindigkeit  $v$  ist, so daß die Teilchen, die im elektrischen Felde die größte Ablenkung erfuhren, auch im magnetischen am stärksten abgelenkt werden, aber in

Fig. 68.



entgegengesetzter Richtung. Dies ergibt eben die Möglichkeit, daß alle Teilchen, die ein gleiches  $ne:m$ , doch verschiedene Geschwindigkeiten besitzen, auf ein und denselben Punkt  $F$  der Oberfläche der photographischen Platte  $CD$  treffen. Eine genaue Theorie dieser Anordnung gaben F. W. Aston und R. H. Fowler (1922); wir bringen hier die vereinfachte Ableitung, die Aston selbst in seinem Buche angibt. Es möge  $\theta$  (siehe Fig. 68) der Ablenkungswinkel im elektrischen Felde für einen der Strahlen bedeuten, der durch die Größen  $ne:m$  und  $v$  charakterisiert wird;  $\varphi$  sei der Ablenkungswinkel im Magnetfeld, gerechnet von der Geraden  $ZOA$ ;  $X$  sei die Spannung des elektrischen,  $H$  des magnetischen Feldes;  $l$  und  $L$  bedeuten die Weglängen der Teilchen in diesen Feldern. In diesem Falle haben wir (Bd. IV, 2, erste Auflage, Kap. 12, § 9)

$$mv^2 = \frac{lXne}{\theta} \dots \dots \dots (3)$$

$$mv = \frac{LHne}{\varphi} \dots \dots \dots (4)$$

und daraus

$$\theta v^2 = \frac{lXne}{m} \dots \dots \dots (5)$$

$$\varphi v = \frac{LHne}{m} \dots \dots \dots (6)$$

Die Gleichung (3) stimmt nur bei kleinen Winkeln  $\theta$ , doch für die Praxis ist die Genauigkeit ausreichend. Die Formeln (5) und (6) zeigen, daß man für ein dünnes vom Diaphragma  $D$  ausgeschiedenes Bündel

$$\theta v^2 = \text{Const} \quad \text{und} \quad \varphi v = \text{Const} \dots \dots \dots (7)$$

für alle Teilchen hat, für die  $ne:m$  den gleichen Zahlenwert besitzt. Die Gleichungen (7) ergeben

$$\frac{\theta}{\varphi^2} = \text{Const} \dots \dots \dots (7a)$$

und daraus

$$\frac{\Delta\theta}{\varphi^2} - \frac{2\theta\Delta\varphi}{\varphi^3} = 0$$

oder

$$\frac{\Delta\theta}{\theta} = \frac{2\Delta\varphi}{\varphi} \dots \dots \dots (8)$$

Der Vereinfachung wegen denken wir uns, daß die Wirkung des Magnetfeldes um den Punkt  $O$  konzentriert sei, und es möge die Entfernung  $ZO = b$  betragen. Ein Teil des Bündels, bestimmt durch den Winkel  $\Delta\theta$ , hat in  $O$  die Breite  $b\Delta\theta$ . Auf dem weiteren Wege  $OF = r$  erreicht diese elektrische Divergenz die Größe  $(b+r)\Delta\theta$ . Es kommt aber noch die magnetische Divergenz  $r\Delta\varphi$  hinzu, so daß wir im Abstand  $r$  von  $O$  die Divergenz

$$s = (b+r)\Delta\theta + r\Delta\varphi \dots \dots \dots (8a)$$

haben.

Setzen wir hier das  $\Delta\varphi$  aus (8) ein; dann wird

$$s = \Delta\theta \left\{ b + r \left( 1 + \frac{\varphi}{2\theta} \right) \right\} \dots \dots \dots (8b)$$

Rechnet man den Winkel  $\varphi$  als positiv, so muß  $\theta$  negativ angenommen werden; es sei  $\theta = -\theta'$ , so daß

$$s = \Delta\theta \left\{ b + r \left( 1 - \frac{\varphi}{2\theta'} \right) \right\} \dots \dots \dots (9)$$

wird.

Die Divergenz ist  $s = 0$ , d. h. man erhält eine Fokussierung der Strahlen, wenn

$$r = \frac{2 b \theta'}{\varphi - 2 \theta'} \dots \dots \dots (10)$$

ist.

Es erweist sich, daß diese Gleichung praktisch für den Fall von großen runden Magnetpolen vollkommen stimmt. Die Formel (10) gibt ein endliches, positives  $r$  bei

$$\varphi > 2 \theta' \dots \dots \dots (10a)$$

wo  $\theta'$  der absoluten Größe nach mit dem  $\theta$  in Fig. 68 identisch ist. Ziehen wir die Linie  $O X$ , die mit  $Z O A$  einen Winkel  $2 \theta$  einschließt, und nehmen wir  $O X$  und die darauf senkrecht stehende Gerade  $O Y$  als Koordinatenachsen. Dann sind die Koordinaten des Punktes  $F$

$$x = r \cos(\varphi - 2 \theta) \quad \text{und} \quad y = r \sin(\varphi - 2 \theta) \dots \dots (10b)$$

Bei kleinen Winkeln kann man  $y = r(\varphi - 2 \theta)$  setzen, oder auf Grund von (10), wo der absoluten Größe nach  $\theta' = \theta$  ist,

$$y = 2 b \theta' \dots \dots \dots (11)$$

Dies zeigt, daß  $y$  weder von den Feldspannungen, noch von der Größe  $ne:m$ , noch von der Geschwindigkeit  $v$  abhängt. Daraus folgt, daß alle Brennpunkte auf einer Geraden, parallel zu  $O X$ , liegen. Wir können schreiben

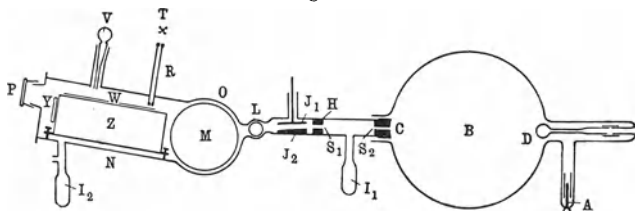
$$y = b \sin 2 \theta' \dots \dots \dots (11a)$$

Ziehen wir aus dem Punkte  $Z$  eine Gerade  $Z B \parallel O X$ , so ist  $O N = b \sin 2 \theta'$ , und es folgt daraus, daß der Brennpunkt  $F$  auf dieser Geraden  $Z B$  liegt, die mit der Anfangsrichtung  $S_1$  und  $S_2$  einen Winkel  $\theta$ , und mit der Richtung des elektrisch abgelenkten Strahls  $Z O A$  einen Winkel  $2 \theta$  einschließt. Die photographische Platte, die in Fig. 68 durch einen dicken Strich gekennzeichnet ist, setzt man senkrecht zur Figurebene in Richtung der Geraden  $Z B$ . Dann erhält man auf dieser Platte eine Reihe von Flecken, von denen jeder einem bestimmten Zahlenwert der Größe  $ne:m$  entspricht. Als ein zu Meßzwecken besonders geeigneter Ausgangspunkt erweist sich der Punkt  $C$ , für den  $\varphi = 4 \theta$  und  $Z N = N C$  ist, denn es ist  $\angle N Z O = 2 \theta = \angle C O X = \angle N C O$ .

In Fig. 69 ist das Schema der hauptsächlichsten Teile des Massenspektrographen, und in Fig. 70 ausführlicher der Teil dargestellt, in dem sich die beiden Spalte  $S_1$  und  $S_2$  sowie der Kondensator befinden; die Reihenfolge der einzelnen Teile in Fig. 69 und 70 ist entgegengesetzt der in Fig. 68 gezeigten. Als Entladungsröhre dient eine Röntgenröhre  $B$ ; die Anode  $A$  besteht aus einem Aluminiumdraht, der zum Schutze der

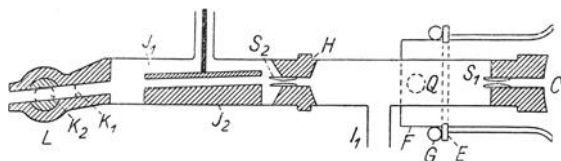
Glaswände von einer isolierten Aluminiumröhre umgeben ist. Die 2,5 cm starke konkave Aluminiumkathode *C* (Fig. 70) befindet sich im Halse der Röhre. Um die Seite der Röhre *B*, die der Kathode *C* gegenüberliegt, vor der Wirkung der konzentrierten Kathodenstrahlen zu schützen, ist

Fig. 69.



hier eine Quarzkugel *D* (Fig. 69) von etwa 12 mm im Durchmesser angeordnet. Die Anwendung des Quarzes als Antikathode drückt das hier unerwünschte Entstehen von Röntgenstrahlen auf ein Minimum herab; die Kathode liegt an Erde. Der Hals der Röhre ist mit Sieglack an einem flachen Messingring *E* (Fig. 70) befestigt, der den Anfang eines ringförmigen Raumes zwischen der inneren Kathodenröhre und der äußeren Röhre *F* bildet. Die Sieglackverbindungen werden mit Wasser gekühlt, das durch die kupferne Röhre *G* fließt. Das zu untersuchende Gas sickert in den erwähnten ringförmigen Raum und fließt zur Entladung durch die in *Q* punktiert angegedeutete Röhre. Das Evakuieren erfolgt mit Hilfe einer Gaedeschen Quecksilberpumpe am anderen Ende des Apparates.

Fig. 70.



$S_1$  und  $S_2$  sind dünne Spalte, etwa 0,01 mm breit, die im Innern von 10 mm langen Aluminiumzylindern angeordnet sind; *H* ist ein Stück Messing, das den Spalt  $S_2$  unterstützt. Im Raume zwischen den Spalten wird mit Hilfe einer Röhre  $J_1$ , welche Kohle enthält, ein hoher Grad von Verdünnung aufrechterhalten. Dadurch wird die Möglichkeit, daß Gas in die Kammer *N* durchsickert, geringer. Das elektrische Feld erhält man zwischen den Platten  $J_1$  und  $J_2$ , von denen die zweite an Erde liegt, während auf der ersten ein Potential von 200 bis 500 Volt erzeugt wird.  $K_1$  und  $K_2$  sind zwei Diaphragmen von denen das zweite im Kanal des sorgfältig eingeschliffenen Hahnes *L* steckt; auf die Einzelheiten bezüglich ihrer Anordnung und Bedeutung gehen wir nicht ein. Nachdem



die Strahlen diese Diaphragmen passiert haben, gehen sie zwischen den Polen  $M$  (Fig. 69) eines großen Elektromagnets hindurch; die Oberflächen der Pole sind rund und haben 8 cm im Durchmesser; ihre Entfernung voneinander beträgt 3 mm. Die Pole des Magnets sind in die Messingröhre  $O$  eingelötet, die einen Teil der Kammer  $N$  bildet. In letzterer befindet sich die photographische Platte  $W$ . Wir übergehen die ausführliche Beschreibung der Kammer  $N$  und der Aufstellung der Platte  $W$ ; diese Beschreibung findet man im Buche von Aston. Gleiches gilt von der Beschreibung der folgerichtigen Manipulationen bei Ausführung des Versuches, sowie von der Frage nach der Gestalt der Flecke, oder, wie Aston sie nennt, Spektrallinien.

Im Buche von Aston ist viel Platz der Methode zur Bestimmung der Größe  $m:n$ , die einem bestimmten Fleck auf der photographischen Platte, d. h. einer bestimmten Abszisse  $x = FN$  (Fig. 68) entspricht, eingeräumt. Es ist leicht einzusehen, daß hier die genaue Feststellung der Lage von Flecken von solchen Stoffen, für die  $m:n$  genau bekannt ist, von großer Wichtigkeit ist. Wir können uns nicht auf diese interessanten Einzelheiten einlassen und begnügen uns mit dem Hinweis, daß die Genauigkeit, mit der die Größe  $m:n$  bestimmt wurde, welche Aston mit dem Namen effektive Masse bezeichnet, in seinen Messungen bis zu 0,1 Proz. ging. Die Ablenkungen der Teilchen sind um so größer, je kleiner ihre effektive Masse ist; erhält man eine Reihe von Flecken, so wachsen die entsprechenden Massen von links nach rechts.

Da völlig ungeladene Teilchen ( $n = 0$ ) in den beiden Feldern keine Ablenkung erfahren, so haben wir es hier nur mit solchen Teilchen zu tun, deren positive Ladung der absoluten Größe nach  $e$  ( $n = 1$ ),  $2e$  ( $n = 2$ ),  $3e$  ( $n = 3$ ) usw. beträgt. Bei  $n = 1$  ist die effektive Masse gleich der tatsächlichen  $m$ , die wiederum, wenn man  $m = 16$  für das  $O$ -Atom setzt, dem Atomgewicht  $A$  gleich ist. In diesem Falle verlor das Atom oder Molekül ein Elektron und man müßte ihren chemischen Symbolen das Zeichen (+) hinzufügen, z. B.  $O^+$ ,  $Cl^+$ ,  $CO^+$  usw. Da es sich aber von selbst versteht, daß Elektrisierung vorhanden ist, so werden wir weiterhin das Zeichen fortlassen, wenn das Teilchen nicht mehr als ein Elektron verlor. Ist aber  $n = 2$  oder  $n = 3$ , d. h. hat das Teilchen 2 oder 3 Elektronen verloren, so werden wir 2 oder 3 Zeichen (+) setzen, z. B.  $O^{++}$ ,  $C^{++}$  usw. In diesen Fällen beträgt die effektive Masse  $m:2$  oder  $m:3$ , und da von ihr die Lage des Fleckens auf der Platte abhängt, so kann man in Gedanken die Verdoppelung oder Verdreifachung der Ladung dadurch ersetzen, daß man die Masse zwei- oder dreimal verkleinert. Somit kann ein Atom, dessen Gewicht  $A$  beträgt, eine Reihe von Flecken ergeben, von denen der erste der Masse  $m = A$  ( $n = 1$ ), der zweite der Masse  $\frac{m}{2} = \frac{A}{2}$ ,

der dritte der Masse  $\frac{m}{3} = \frac{A}{3}$  usw. entspricht. In Analogie mit dem Diffraktionsspektrum spricht Aston auch hier von Spektren der ersten, zweiten usw. Ordnung. Für Moleküle wird das Spektrum der zweiten Ordnung sehr selten beobachtet. Als Beispiel führen wir an, daß Neon ( $A = 20$ ) eine Linie des Spektrums erster Ordnung an der Stelle zeigt, die der Masse  $m = 20$  entspricht, und eine Linie des Spektrums zweiter Ordnung dort, wo  $m = 10$  ( $\text{Ne}^{++}$ ) ist. Sauerstoff ergibt eine Spektrallinie der ersten Ordnung im Punkte  $m = 32$  ( $\text{O}_2 = \text{O}_2^+$ ), eine andere Spektrallinie erster Ordnung im Punkte  $m = 16$  ( $\text{O} = \text{O}^+$ ) und eine Spektrallinie zweiter Ordnung im Punkte  $m = 8$  ( $\text{O}^{++}$ ). Sind im Kanalstrahlenbündel Stoffe von komplizierterer chemischer Zusammensetzung vorhanden, so muß die Möglichkeit, daß Teilchen von verschiedenen Kombinationen der vorhandenen Atome entstehen können, im Auge behalten werden, auch wenn diese Kombinationen im neutralen Zustand nicht existieren.

Wir haben bereits erwähnt, daß, etwa zu gleicher Zeit mit F. W. Aston, A. J. Dempster in Chikago Untersuchungen von Strömen positiv oder negativ geladener Teilchen anstellte, um ihre Massen zu bestimmen. Wir wollen in Kürze die Methode beschreiben, deren er sich bedient hat. Sie beruht darauf, daß alle Teilchen zuerst durch eine und dieselbe Potentialdifferenz  $V$  gehen und infolgedessen die gleiche kinetische Energie erlangen, wenn ihre Ladungen  $e$  gleich sind. Darauf treten sie durch einen engen Spalt in ein homogenes Magnetfeld von der Spannung  $H$ , in dem sie sich auf einem Halbkreis vom Radius  $r$  bewegen, worauf sie durch einen zweiten Spalt dringen und auf eine mit einem Elektrometer verbundene Platte treffen. In diesem Falle bestimmt sich die Masse  $m$  der Teilchen aus der Formel

$$m = \frac{H^2 r^2 e}{2V} \dots \dots \dots (12)$$

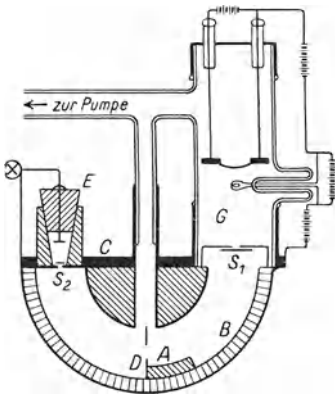
In der Annahme, daß wir es hier mit Teilchen zu tun haben, deren Ladungen  $e$  gleich, aber deren Massen  $m$  verschieden sind, können wir, ohne das Magnetfeld  $H$  zu ändern, die Potentialdifferenz so variieren, daß die Teilchen mit ungleichen Massen  $m$ , nachdem sie den gleichen Weg — den Halbkreis  $\pi r$  — zurückgelegt haben, im Magnetfeld nacheinander auf den zweiten Spalt treffen, wodurch eine Ablenkung im Elektrometer bewirkt wird. Die Formel (12) ergibt in diesem Falle

$$mV = \text{Const} \dots \dots \dots (13)$$

so daß ein Vergleich zwischen den Massen sich zurückführen läßt auf einen Vergleich zwischen den Potentialdifferenzen; dieser Vergleich kann mit größter Genauigkeit ausgeführt werden. Ändert man für ein gegebenes Bündel, welches Teilchen mit verschiedenen Massen  $m$

enthält, allmählich die Potentialdifferenz  $V$  und stellt die Abhängigkeit der Elektrometerablenkung von der Größe  $V$  graphisch dar, so erhält man eine Kurve, deren Maxima den Massen  $m$  entsprechen, die im untersuchten Strome von positiv geladenen Teilchen vorhanden sind. Die Größen dieser Maxima bestimmen die relativen Mengen der Teilchen verschiedener Art. Um einen solchen Strom zu erhalten, benutzte Dempster zwei Methoden. Erstens erhitze er einen Draht oder eine Platte aus Platin, deren Oberfläche mit irgend einem Salze oder Oxyd bedeckt war. In diesem Falle erhielt man nicht nur positive, sondern auch negative Ionen, deren Massen auf Grund derselben Formeln (12) und (13), jedoch natürlich bei entgegengesetzter Richtung des elektrischen Feldes bestimmt wurden. In einigen Fällen zeigte es sich, daß Teilchen einer bestimmten Art eine Doppelladung besaßen, was sich darin offenbarte, daß eine scheinbare

Fig. 71.



Masse, gleich der halben wahren Masse, erschien; dies entspricht dem Auftreten des Spektrums zweiter Ordnung in den Versuchen von Aston. Die zweite Methode von Dempster bestand darin, daß er verschiedene Salze einem Bombardement durch Elektronen aussetzte, wobei positiv geladene Atome oder Moleküle ausgeschieden wurden.

Wir gehen jetzt zur Beschreibung des Apparates über, dessen sich Dempster 1918 bediente, und in dem die erste der beiden erwähnten Methoden verwirklicht war. Er besteht aus einer Glasröhre  $G$  (Fig. 71), in der die geladenen Teilchen entstehen und die Potentialdifferenz  $V$  durchheilen. Hier sieht man den Platindraht, der erhitzt wird und auf dem sich die Salze oder Oxyde befinden; rechts von der Röhre  $G$  befindet sich die Batterie, die zum Hervorrufen des elektrischen Feldes dient. Im Innern der Kammer  $A$  wird zwischen zwei, in der Fig. 71 nicht sichtbaren, eisernen halbrunden Platten von der Stärke 2,8 cm und von 13 cm im Durchmesser ein starkes Magnetfeld erregt. Diese Platten sitzen in einer Messingröhre  $B$  so, daß zwischen ihnen ein 4 mm breiter Raum frei bleibt. Eine dicke Messingplatte  $C$  schließt diesen Raum ab; in ihr befinden sich drei Öffnungen, in denen kurze Röhren stecken. An die erste Röhre schließt sich die Glasröhre  $G$  an, die bereits erwähnt wurde; die zweite, die in der Mitte des Apparates angeordnet ist, ist mit den Vorrichtungen verbunden, die zum Evakuieren des Gefäßes dienen. Die dritte Röhre ist mit einem konischen Trichter verbunden, der mit einem

Ebonitpfropfen verschlossen ist; letzterer stützt die mit dem Elektrometer verbundene horizontale Platte. Die zwei bereits erwähnten Spalte befinden sich in  $S_1$  und  $S_2$ . Ein mit einem Spalt versehener Schirm  $D$  bewirkt, daß die Teilchen im Magnetfeld einen Weg von einem ganz bestimmten Radius  $r$  durchheilen müssen und schützt den Spalt  $S_2$  vor dem Eindringen von Teilchen, die von den Wandungen  $B$  der Röhre reflektiert werden. Der ganze Apparat war zwischen den Polen eines starken Elektromagnets aufgestellt, der das konstante (siehe oben) Magnetfeld zwischen den eisernen Platten hervorrief. Das Beschleunigungspotential konnte von 500 bis 1750 Volt geändert werden. Dempster findet, daß dieser Apparat eine Auflösung bis 0,01 besitzt. Im Jahre 1921 beschrieb er einen anderen Apparat, in welchem die Röhre  $G$  anders konstruiert war.

**§ 3. Die Resultate der Arbeiten von F. W. Aston und A. J. Dempster.** Im vorhergehenden Paragraphen haben wir die Methoden und Apparate kennengelernt, deren sich die genannten Forscher zur Analyse von Ionengemengen bedienten, d. h. zur Bestimmung der Massen der elektrisierten Teilchen, aus denen ein, auf irgend eine Art gewonnener Strom von Atomen oder Molekülen bestand. Jetzt gehen wir zu einer ziemlich summarischen Darlegung der Resultate dieser Arbeiten über. Wir beginnen mit den klassischen Untersuchungen von F. W. Aston. Vor allem wollen wir etwas ausführlicher einen Punkt entwickeln, der in § 2 nur kurz berührt wurde. Wie wir sahen, hat Aston die positiv geladenen Kanalstrahlen untersucht, und es konzentrierten sich in seinem Apparat alle Teilchen von gleichem  $ne:m$  in einem Punkte der Oberfläche einer photographischen Platte. Im Resultat erhält man eine Reihe von Flecken oder Spektrallinien, die längs einer Geraden liegen. Einem jeden Punkte dieser Geraden entspricht ein bestimmter Wert der effektiven Masse  $m:n$ , wobei die Lage des Punktes durch seine Abszisse  $x$ , gerechnet längs der Geraden von einem gewissen Anfangspunkt, bestimmt wird. Die Theorie zeigt, daß die Abhängigkeit der Größe  $m:n$  von  $x$  nur in der Nähe des Punktes  $C$  (Fig. 68), für den  $\varphi = 4\theta$  beträgt, streng linear ist. Abseits von diesem Punkte ist die Abhängigkeit komplizierter; sie kann bestimmt und in Gestalt einer Kurve dargestellt werden, wenn man empirisch die Abszissen  $x$  für solche Atome oder Moleküle aufsucht, für die  $m:n$  genau bekannt ist. Vor allem wurde Sauerstoff gewählt, welcher drei Linien  $O_2$  ( $m = 32$ ),  $O$  ( $m = 16$ ) und  $O^{++}$  ( $\frac{m}{2} = 8$ ) ergibt. Darauf lieferten  $C$  (12) und  $CO$  (28) Linien an Stellen, die man erwartet hatte, so daß man auch die Linien  $C^{++}$  (6),  $C$  (12),  $CO$  (28) und  $CO_2$  (44) als festgestellt betrachten konnte. Endlich konnte noch eine Reihe von Linien festgestellt werden, die fast immer hervortreten, wenn im Apparat Dämpfe von fetten Stoffen vorhanden sind, nämlich die Linien  $CH$  (13),  $CH_2$  (14),

CH<sub>3</sub> (15), CH<sub>4</sub> = O (16), sowie C<sub>2</sub>H (25) bis C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (30). Auf diese Weise wurde die erste Kurve gewonnen. Durch Veränderung der magnetischen Feldspannung konnte man das ganze Spektrum nach der Seite verschieben, wobei seine Linien an Stellen kamen, denen auf Grund der erwähnten Kurve die nicht mehr ganzzahligen Massen  $m'_1, m'_2, m'_3$  usw. entsprachen. Nach der Theorie muß

$$\frac{m'_1}{m_1} = \frac{m'_2}{m_2} = \frac{m'_3}{m_3} = \dots = p \dots \dots \dots (14)$$

sein, wo  $m_1, m_2, m_3$  die uns bekannten Massen sind. Man erhält für  $\frac{m'_i}{m_i}$  in der Tat fast völlig gleiche Zahlen; ihr Mittelwert, multipliziert mit  $m_i$ , ergab für die Punkte, wo neue Linien auftraten, die Werte  $m'_i$ . So konnte man eine genügende Zahl von Punkten für die Kurve erhalten, die darauf als Interpolationskurve zur Bestimmung der effektiven Massen  $m:n$  für alle erhaltenen Linien diente. Endgültig erwies es sich, daß aus unaufgeklärten Gründen, die wahrscheinlich von den zufälligen Dimensionen des Apparates abhängen, diese Kurve sich nur wenig von einer Geraden unterscheidet; dies besagt, daß  $m:n$  von der Abszisse  $x$  linear abhängt (Aston, 1920).

Aston bediente sich auch noch einer anderen Methode zum Vergleich der Massen, die er als Koinzidenzmethode bezeichnet. Sie besteht in folgendem. Angenommen, es soll das Verhältnis einer unbekannt Masse  $m'$  zu einer bekannten  $m$ , die bei einem elektrischen Felde  $X$  eine bestimmte Linie ergibt, gefunden werden. Man ändert darauf  $X$  bis auf einen solchen neuen Wert  $X'$ , bei dem die Masse  $m'$  an der Stelle, wo man die Linie der Masse  $m$  erhielt, eine Linie ergibt. In diesem Falle sind die Wege der Teilchen beider Arten, d. h. die Winkel  $\theta$  und  $\varphi$  gleich. Die Formeln (5) und (6) liefern, wenn man die zweite ins Quadrat erhebt und die erste durch die zweite dividiert

$$\frac{\theta}{\varphi^2} = \frac{l X m}{L^2 H^2 e} \dots \dots \dots (15)$$

Für das andere Teilchen haben wir:

$$\frac{\theta}{\varphi^2} = \frac{l X' m'}{L^2 H^2 e} \dots \dots \dots (15 a)$$

und folglich ist

$$\frac{m'}{m} = \frac{X}{X'} \dots \dots \dots (16)$$

was eben die gesuchte Masse  $m'$  ergibt.

Nach den hier betrachteten beiden Methoden hat F. W. Aston eine sehr große Zahl von Massen verschiedener Atome bestimmt. Bevor wir jedoch zur Darlegung einiger Einzelheiten und zur Übersicht der End-

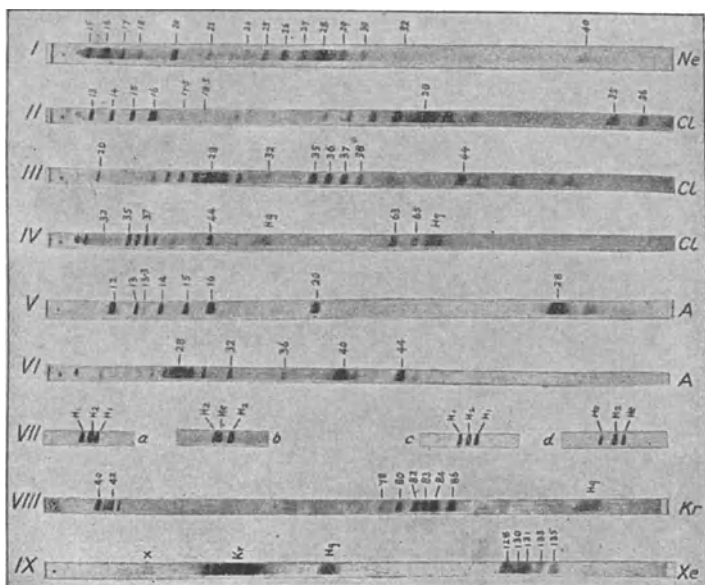
resultate übergehen, wollen wir die wichtigste Folge aus allen seinen Arbeiten hervorheben, die den Namen dieses Forschers berühmt machte und ihm 1922 den Nobelpreis eintrug. Die Atomgewichtstabelle der Elemente (Kap. 3, § 1) zeigt, daß die Mehrzahl der Atomgewichte ganze Zahlen mit Brüchen sind, z. B. Mg = 24,32, Cl = 35,46, Ni = 58,68, Zn = 65,38, Cd = 112,41, Sn = 118,70, Hg = 200,6 usw. Alle diese Zahlen sind mit großer Genauigkeit bestimmt, so daß bezüglich der Realität dieser Brüche kein Zweifel bestehen kann; dies hat dazu geführt, daß man sich von der Hypothese von Prout, wie bereits am Anfang des § 2 erwähnt wurde, lossagen mußte. Die Untersuchungen von F. W. Aston haben folgende große Wahrheit aufgedeckt: **Alle Atomgewichte der Elemente sind ganze Zahlen, wenn man  $O = 16$  setzt.** Die angeführten und andere Zahlen mit Brüchen sind mittlere Atomgewichte von Gemengen aus mehreren Abarten eines Elementes, d. h. von Isotopen. Diese Entdeckung führt uns zurück zur Hypothese von Prout, wobei jedoch H durch die Masse von  $\frac{1}{16}O$  ersetzt ist, wobei  $H = 1,008$  ist. Wir sahen in Kap. 4, § 5, wie man sich heute den Atomkern eines beliebigen Elementes als aus Atomkernen des Wasserstoffs (Protonen), Atomkernen des Heliums ( $\alpha$ -Teilchen) und Elektronen bestehend vorstellt, wobei die Masse der letzteren vernachlässigt werden kann. Es muß noch erklärt werden, woher  $H = 1,008$  und nicht 1 ist, obwohl wir ziemlich genau  $He = 4$  haben, während der Atomkern des Heliums zweifelsohne 4 Protonen erhält. Um nicht von unserem Wege abzuschweifen, wollen wir diese Frage später (§ 4) betrachten.

Wie gesagt, hat Aston die Massen zahlreicher Elemente bestimmt, auch gegenwärtig (Anfang 1926) setzt er seine Untersuchungen fort. Seine Resultate hat er jeweilig in zahlreichen Berichten (Briefen) veröffentlicht, die seit 1918 in der englischen Zeitschrift „Nature“ erscheinen; einige Mitteilungen besaßen vorläufigen Charakter, und öfters mußte er an den zuerst erhaltenen Zahlen verschiedene Korrekturen vornehmen. Wie wir sahen, erhält man als unmittelbares Resultat eines jeden Versuches mit dem Massenspektrographen ein Spektrum, das aus einer Reihe von „Linien“ besteht, richtiger aus Flecken, deren jeder von Teilchen (Atomen oder Molekülen) einer besonderen Art hervorgerufen wird, wobei die Lage (Abszisse) des Flecks mit großer Genauigkeit die effektive Masse  $m:n$  des Teilchens bestimmt. Hier ist  $m$  seine wahre Masse ( $O = 16$ ),  $n$  die Zahl der von ihm verlorenen Elektronen, d. h. die Größe seiner positiven Ladung. Ein solches Spektrum erscheint in Gestalt einer geraden Bande mit klar hervortretenden Flecken. In dem Buche von F. W. Aston befinden sich zwei Tabellen von solchen Spektren; davon enthält die erste 9, die zweite 7 Spektren. In Fig. 72 ist die erste von diesen Tabellen wiedergegeben; sie enthält die Spektren des Neons, Chlors, Argons, Kryptons und Xenons. Diese Spektren, bei denen auf jedem eine große

Zahl von Flecken zu sehen ist, deren Zugehörigkeit zu den verschiedenen Stoffen im Kanalstrahlenbündel sorgfältig bestimmt wurde, wollen wir näher betrachten. Über jedem Flecke steht eine Zahl, welche die Größe der effektiven Masse  $m:n$  ( $0 = 16$ ) angibt, wobei in den meisten Fällen  $n = 1$ , aber zuweilen auch  $n = 2$  ist; in letzterem Falle beträgt die effektive Masse die Hälfte der wahren, d. h. die Hälfte des Atom- oder Molekulargewichtes.

In der ersten Zeile der Fig. 72 befindet sich ein Teil des Neon-spektrums. Die Linien von  $m = 14$  bis  $m = 18$  und  $m = 24$ , sowie

Fig. 72.



höher, gehören zu den verschiedenen Stoffen, von denen oben die Rede war; es sind dies die Linien des Sauerstoffs, Kohlenstoffs, CO und verschiedener Verbindungen von C und H. Die CO-Linie (28) ist besonders scharf, denn dieser Stoff wurde mit dem Neon zusammen in die Röhre eingeführt. Ferner sieht man die Linien 20 und 22, die von den beiden Isotopen des Neons herrühren. Außerdem zwei Linien zweiter Ordnung, 10 und 11, die in Fig. 72 nicht sichtbar sind. Auf den Originalnegativen ist das Verhältnis zwischen den Intensitäten der zwei Linien in guter Übereinstimmung mit dem Verhältnis 9:1, die erwartet werden muß, da das „mittlere“ Atomgewicht des gewöhnlichen Neons 20,20 beträgt. Auf einigen Aufnahmen fand sich noch eine sehr schwache Linie bei  $m = 21$ ; möglich, daß sie der Verbindung  $\text{NeH}$ , genauer  $\text{Ne}^+\text{H}$ ,

angehört; die Annahme, daß eine solche ephemere Verbindung existiert, beruht darauf, daß  $\text{Ne}^+$  den gleichen Bau der äußeren Elektronenschale aufweist wie die Haloide, in diesem Falle wie Chlor.

Großes Interesse bietet das Massenspektrum des Chlors, dessen Teile nacheinander in den Zeilen II, III und IV der Fig. 72 abgebildet sind. Aston erhielt es, indem er in die Röhre  $\text{COCl}_2$  einführte. In Zeile III sieht man vier Linien 35, 36, 37 und 38, in Zeile II die Linien 17,5 und 18,5, die offenbar Linien zweiter Ordnung der beiden Isotopen des Chlors  $\text{Cl}^{35}$  und  $\text{Cl}^{37}$  sind; sie sind von den Atomen  $\text{Cl}_{35}^{++}$  und  $\text{Cl}_{37}^{++}$  hervorgerufen. Die Linien 36 und 38 muß man den zwei Arten des Chlorwasserstoffs  $\text{HCl}^{35}$  und  $\text{HCl}^{37}$  zuschreiben. Daß nur 35 und 37 den Chlorisotopen entsprechen, wird durch die zwei scharfen Linien 63 und 65 (Zeile IV) bekräftigt, die von  $\text{COCl}_2^{35}$  und  $\text{COCl}_2^{37}$  herrühren. Da das mittlere Atomgewicht des Chlors 35,46 beträgt, so muß man annehmen, daß das Isotop 35 stärker sein muß als 37, was sich auch in der größeren Intensität der Linie 35 bestätigt.

Das Spektrum des Argons (39,88) befindet sich in den Zeilen V und VI. Die Röhre enthielt ein Gemenge aus  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_4$ , dem etwa 20 Proz. Argon beigemischt waren. Die Hauptlinie 40 tritt in Zeile VI scharf hervor; in Zeile V dagegen sind die Linien der zweiten Ordnung 20 und der dritten 13,13 sichtbar. Außerdem bemerkt man die schwache Linie 36. Es kann kein Zweifel bestehen, daß 36 ein Argonisotop ist, da es sich zeigte, daß in den Spektren des Kryptons und Xenons, die stets Argon enthielten, immer die Linien 40 und 36 vorhanden waren, wobei das Verhältnis der Intensitäten der beiden Linien stets das gleiche war. Es genügt eine Beimengung von 3 Proz.  $\text{A}^{36}$ , um das mittlere Atomgewicht 39,88 zu erhalten.

Die Spektren des Kryptons (82,92) und des Xenons (130,2) finden sich in den Zeilen VIII und IX. Es erwies sich, das Kr fünf scharfe Linien (80, 82, 83, 84, 86) und eine schwächere (78) ergibt. Diese Linien sind im Spektrum zweiter Ordnung (in Zeile VIII) und schwächer im Spektrum dritter Ordnung sichtbar, wobei das Verhältnis der Intensitäten das gleiche ist. Zweifellos gibt es sechs Isotopen des Kryptons. Für Xenon fanden sich (1921) fünf intensive Linien, 129, 131, 132, 134, 136, und die Linie 64,5 zweiter Ordnung; außerdem Spuren der Linien 128 und 130. Später fand Aston noch die Linien 124 und 126, die jedoch noch zweifelhaft sind. Somit gibt es sieben, vielleicht auch neun Isotopen des Xenons.

Von großem Interesse ist die Untersuchung des Wasserstoffs und des Heliums; hier konnte man die Massen 1,008 (H), 2,016 ( $\text{H}_2$ ), 4,00 (He) und 2,00 ( $\text{He}^{++}$ ) erwarten. Es sei erwähnt, daß es nicht gelungen ist, die letztere Masse ( $\alpha$ -Teilchen) zu beobachten, was mit dem ungemein hohen Ionisationspotential (Kap. 9) erklärt werden kann; es sind etwa



80 Volt zum Losreißen der beiden Elektronen vom Heliumatom erforderlich. Dagegen konnte man in der Röhre dreiatomigen Wasserstoff ( $H_3$ ) mit der erwarteten Masse 3,024 erhalten. Es ist derselbe Stoff, den J. J. Thomson nach der Parabelmethode erhielt und den er eine zeitlang für ein besonderes Element zwischen dem Wasserstoff und dem Helium hielt. Aston gewann ihn mit Hilfe eines Bombardements von KOH mit Kathodenstrahlen und durch Auspumpen des dabei entstehenden Gases. Fast zu gleicher Zeit erhielten diesen Stoff auf chemischem Wege C. Wendt und Landauer (1920).

Bei der Untersuchung der Massen der Wasserstoff- und der Heliumatome mußte man die Zahlen 1, 2, 4, 8 ( $O^{++}$ ) erwarten, die von den gewöhnlich erhaltenen und in den betrachteten Zeilen der Fig. 72 vermerkten weit entfernt sind. Daher wandte Aston hier eine besondere Methode an, die es möglich machte, ein der Zahl 2 nahekommendes Massenverhältnis mit großer Genauigkeit nachzuprüfen. Es wurden zu diesem Zwecke zwei Akkumulatorenbatterien, jede von etwa 250 Volt, genommen, und mit Hilfe von Zusatzelementen, die in Abzweigungen eingeführt waren, machte man ihre elektromotorischen Kräfte bis zu einer Genauigkeit von 0,1 Proz. einander gleich. Diese Batterien konnten parallel oder hintereinander geschaltet werden, wobei sich das elektrische Feld im Massenspektrographen im Verhältnis 1:2 änderte. Um die beiden Linien voneinander zu trennen, wurde das eine der beiden elektrischen Felder etwas geändert, und zwar zuerst vergrößert und dann um dieselbe Größe geschwächt; infolgedessen spaltete sich die eine der beiden zusammenfallenden Linien, während die andere, die man bei der anderen Schaltung der beiden Batterien gewann, zwischen diesen beiden neuen Linien erschien. Aston führt folgendes Zahlenbeispiel an. Im Apparat befanden sich Wasserstoff und Helium. Zuerst betrug das Feld  $X = 250$  Volt, wobei man die Linie des  $H_2$ -Moleküls erhielt; darauf nahm man nacheinander  $X = 500 + 16$  und  $X = 500 - 16$ , was zwei Linien des H-Atoms zu beiden Seiten der  $H_2$ -Linie ergab.

Das Magnetfeld blieb unverändert; das stärkere Feld (500 Volt) ergibt an der gleichen Stelle die Linie der kleineren Masse, siehe oben die Koinzidenzmethode und die Formel (16). Bei konstantem Strom von 0,2 Ampere im Elektromagneten erhielt man die Linie des  $H_2$ -Moleküls und völlig symmetrisch von beiden Seiten die zwei Linien des H-Atoms, siehe Fig. 72, Zeile VII, *a* und *c*, wo  $H_1$  statt H geschrieben ist. Die vollkommene Symmetrie zeigt, daß bei 500 Volt die Linien von  $H_2$  (250 Volt) und H völlig zusammenfallen würden, und dies besagt, daß in den Beobachtungsfehlergrenzen die Masse des  $H_2$ -Moleküls zweimal größer ist, als die Masse des H-Atoms. Indem Aston das Magnetfeld verstärkte, konnte er dieselbe Methode zum Vergleich der Massen von  $H_2$  und He anwenden, wobei es sich zeigte, daß die beiden

Linien des Wasserstoffs in bezug auf die Heliumlinie, wie das in Zeile VII b zu sehen ist, asymmetrisch liegen. Dieselbe Asymmetrie zeigte sich, als man die  $H_2$ -Linie und von beiden Seiten zwei He-Linien erhielt (siehe Zeile VII d), was durch die Wirkung eines Feldes von 500 Volt und zweier Felder von  $250 + a$  und  $250 - a$  erzielt wurde. Diese Asymmetrie zeigt, daß die Masse des Heliumatoms nicht der doppelten Masse des  $H_2$ -Moleküls gleich ist, während die Richtung der Verschiebung, d. h. die Lage der Mitte der zwei äußeren Linien in bezug auf die mittlere, zeigt, daß die Masse des He kleiner ist als die doppelte Masse des  $H_2$ . Nach derselben Methode verglich Aston die Massen des He (4) und  $O^{++}$  (8); außerdem fand er auf dem üblichen Wege das Verhältnis von He zu  $C^{++}$  (6) und von He zu  $H_3$ . In folgender Tabelle ist eine Übersicht der Resultate gegeben, die bei den gelungensten Aufnahmen erzielt wurde. In der ersten Rubrik ist der Stoff angegeben, dessen Masse  $m$  (bei  $O = 16$ ) bestimmt werden muß; in der zweiten der Stoff, mit dessen Masse die gesuchte Masse  $m$  verglichen wurde; in der dritten die Vergleichsmethode, die gewöhnliche oder die Koinzidenzmethode; in der vierten die gewonnenen Zahlengrößen der Massen  $m$ ; in der fünften die Mittelwerte dieser Massen.

Der zu untersuchende Stoff (Masse $m$ )	Der Vergleichs- stoff	Methode	Die gewonnenen Massen $m$	Die mittleren Massen $m$
He . . . . .	$O^{++} = 8$	Koinzidenz-	3,994—3,996	} 4,002
	$C^{++} = 6$	Gewöhnliche	4,005—4,010	
$H_3$ . . . . .	$C^{++} = 6$	Koinzidenz-	3,025—3,027	} 3,026
	He = 4	Gewöhnliche	3,021—3,030	
$H_2$ . . . . .	He = 4	Koinzidenz-	2,012—2,018	2,015

Nimmt man daraus  $H_3 = 3 H = 3,026$  und  $H_2 = 2 H = 2,015$ , so ergibt die erste Zahl  $H = 1,0087$  und die zweite  $H = 1,0075$ ; im Mittel erhält man

$$H = 1,0081 \dots \dots \dots (17)$$

in erstaunlicher Übereinstimmung mit der auf chemischen Wegen gefundenen Zahl  $H = 1,008$ . Die beschriebenen Beobachtungen zeigen mit Bestimmtheit, daß der Wasserstoff tatsächlich ein Element ist, d. h. nicht etwa ein Gemisch darstellt; Wasserstoffisotopen gibt es nicht.

Wir haben die erste der beiden Tabellen, die Aston in seinem Buche für die Massenspektren gibt und die in Fig. 72 reproduziert ist, ausführlich besprochen. Dies genügt, um die beiden Methoden, deren sich dieser Forscher bediente, völlig zu verstehen, und daher geben wir die zweite Tabelle nicht wieder; sie enthält die Spektren, die erhalten wurden, als

sich im Apparat  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$ ,  $\text{SO}_2$  und  $\text{AsH}_3$  befanden. In seinem Buche verzeichnet Aston die Untersuchungsergebnisse von noch folgenden Elementen (außer den von uns bereits betrachteten): Hg, B, F, Si, Br, S, P, As, Se, Te, J, Sb, Sn, Ni, Mg (Untersuchungen von Dempster), Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr. Davon bestehen nicht aus Isotopen: F, S, P, As, J, Na, Cs. Nach dem Erscheinen des Buches (1922) setzte Aston seine Forschungen fort. Im Juni 1925 gab er eine Tabelle der von ihm und von Dempster gefundenen Isotopen; sie enthält außer den aufgezählten noch folgende Elemente, die aus Isotopen bestehen: Fe, Cu, Zn, Ga, Ge, Zr, Ag, Cd, Ce und Nd. In der Zeitschrift „Nature“, Nr. 2910 vom 8. August 1925, erschien eine Mitteilung von F. W. Aston, in welcher er berichtet, daß er dank einer wesentlichen finanziellen Unterstützung von seiten des „Department of Scientific and Industrial Research“ einen neuen Massenspektrographen konstruieren konnte, dessen auflösende Kraft zweimal größer ist, als die des Apparats, mit dem er bisher gearbeitet hat. Obwohl der Bau des Apparates noch nicht beendet ist, hat er doch bereits vielversprechende (of great promise) Resultate ergeben. So ist es ihm gelungen, die Existenz von sechs Quecksilberisotopen zweifellos festzustellen. In der Tabelle, die im Juni 1925 im Druck erschienen ist, waren folgende Quecksilberisotopen angegeben ( $\text{Hg} = 200,6$ ): (197), 198, 199, 200, 202 und 204; davon war das erste zweifelhaft. In der im August 1925 erschienenen Mitteilung gibt Aston bereits folgendes Verzeichnis der Quecksilberisotopen:

198 (4), 199 (5), 200 (7), 201 (3), 202 (10), 204 (2) . . (18)

Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen die relativen Intensitäten der Spektrallinien. Außerdem fanden sich auf einigen Aufnahmen noch mehrere ganz schwache Linien; weitere Untersuchungen müssen zeigen, ob sie von noch weiteren Quecksilberisotopen herrühren.

Endlich erschien in der Zeitschrift „Nature“, Nr. 2929 vom 19. Dezember 1925, noch eine Abhandlung von Aston, in der er wiederum eine Tabelle der Isotopen gibt; in ihr sind für die Quecksilberisotopen die Zahlen (18) angegeben.

Zweifellos wird der neue Massenspektrograph, den Aston baut, ihm die Möglichkeit geben, genauere und vollständigere Zahlen für die Isotopen der verschiedenen Elemente zu erhalten. Wir halten es für unsere Pflicht, die Aufmerksamkeit der Leser auf diesen Umstand zu lenken; die von uns angeführten Resultate beziehen sich auf die Zeit bis Ende 1925.

Wir gehen jetzt über zur Darlegung von einigen Resultaten, die A. J. Dempster nach seiner in § 2 beschriebenen Methode erzielte.

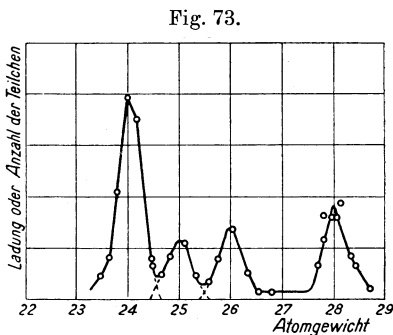
Der Apparat von A. J. Dempster ist in Fig. 59 in § 2 abgebildet. Wie wir sahen, veränderte Dempster bei einem konstanten Magnetfeld im

halbzylindrischen Gefäß  $S_1 B A S_2$  die Größe der beschleunigenden Potentialdifferenz  $V$ , welche die Versuchsteilchen vor ihrem Durchgang durch den Spalt  $S_1$  durchlaufen müssen. Gemäß Formel (13) ändert sich dabei die Masse  $m$  der Teilchen, die in den Spalt  $S_2$  geraten und ihre Ladungen dem Elektrometer übergeben. Stellt man die Abhängigkeit der Elektrometerschläge von der Größe  $V$  graphisch dar, so bestimmen die Maxima der Kurve die gesuchten Massen der Teilchen, unter denen sich auch solche befinden müssen, deren Masse bekannt ist, da man sonst die Formel (13) nicht anwenden könnte.

Im Jahre 1920 veröffentlichte Dempster die Resultate, die er bei Untersuchung von Magniumdämpfen erhielt; das mittlere Atomgewicht des Magniums beträgt 24,32; eine ausführliche Beschreibung dieser Versuche erschien 1921.

Dempster erhielt Magniumdämpfe, indem er ein Stück Metall elektrisch erhitze, wobei es von Kathodenstrahlen bombardiert wurde; auf Einzelheiten gehen wir nicht ein.

Im Apparat befand sich ein Stoff, der eine „intensive Linie“, d. h. ein scharfes Maximum bei  $m = 28$  ergab, vermutlich wohl  $N_2$ . Diese diente bei den Messungen als Vergleichslinie. Eine von den so erhaltenen Kurven ist in Fig. 73 wiedergegeben. Das erste Maximum rechts gehört dem Stickstoff ( $N_2 = 28$ ); es ist im Vergleich mit den anderen Teilen der Kurve um das 10fache verkleinert. Die Kurve hat drei deutliche Maxima bei  $m = 24, 25$  und 26. Diese Zahlen wurden auf folgende Weise gefunden:



Das Maximum der Stickstofflinie erhielt man bei  $V = 817$  Volt; die Massen, die den übrigen Maxima der Kurve entsprechen, wurden auf Grund der Formel (13) durch Division des Produktes  $817 \times 28$  durch die Zahl der Volt, bei denen diese Maxima auftraten, gewonnen.

Auf diese Art entdeckte Dempster, daß Magnium drei Isotopen besitzt, deren Atomgewichte 24, 25 und 26 betragen.

Die Ordinaten der drei Maxima sind proportional den Mengen der einzelnen Isotopen. Die am besten gelungenen Versuche ergaben das Verhältnis  $(24):(25):(26) = 6:1:1$ ; diese Zahlen ergeben für das mittlere Atomgewicht des Gemisches die Zahl 24,375, die mit dem angenommenen Atomgewicht des Magniums 24,32 sehr gut übereinstimmt. Dempster konstruierte darauf einen Apparat (1922), in dem der Teil, der zur Verdampfung der Metalle und der Ionisation der gewonnenen

Dämpfe diente, abgeändert war. Er untersuchte Li, Zn, Ca, K und Cu. Für Zink erhielt er Isotopen mit den Atomgewichten 64, 66, 68 und 70; für Ca (1923) 40 und noch ein schwaches Maximum bei 44; für K sind die Isotopen 39 und 41; für Cu 62, 64 und 66.

**§ 4. Übersicht der Resultate.** Zu Ende des Jahres 1925 waren im ganzen 56 Elemente von den 80, die im periodischen System vor den radioaktiven Elementen stehen, untersucht; die letzteren haben wir in § 1 dieses Kapitels besprochen. Untersucht sind die 40 ersten Elemente bis zum Zirkonium einschließlich; die Elemente von 41 bis 46, nämlich Nb, Mo, Ma, Ru, Rh, Pd, sind nicht untersucht. Ferner sind untersucht alle Elemente von Ag (47) bis Nd (60); nicht untersucht sind die weiteren seltenen Erden bis Lu (71) und die Elemente von Hf (72) bis Au (79); endlich sind noch Hg (80) und Bi (83) untersucht. Wir bringen hier die letzte Tabelle von Aston vom 19. Dezember 1925; sie zeigt den Stand der Frage nach den Isotopen der nicht-radioaktiven Körper am Anfang des Jahres 1926. Eingeklammert sind die Zahlen, die noch zweifelhaft sind. Die Atomgewichte der Isotopen sind geordnet nach ihren abnehmenden Mengen, in denen sie in den Bestand eines gewöhnlichen, d. h. gemischten Elements, eintreten, dessen mittleres Atomgewicht in der dritten Rubrik angegeben ist.

Es erwies sich, daß von den untersuchten 56 Elementen 30 gemischte Elemente sind, d. h. aus Isotopen bestehen. Davon bestehen 17 aus zwei Isotopen, 4 aus drei, 2 aus drei oder vier, 1 aus vier, 4 aus sechs, 1 aus sieben oder acht und 1 aus sieben bis neun. Bei Betrachtung der Tabelle kann man nicht umhin, einige Sonderheiten zu bemerken. Wir haben mit dem Namen Isobaren die Elemente mit gleichen Atomgewichten bezeichnet. Es zeigte sich, daß die Zahl der Isobaren erstaunlich gering ist. Man kann an vielen Stellen der Tabelle bemerken, daß die Atomgewichte der Isotopen eines Elementes zwischen den Atomgewichten der Isotopen des benachbarten Elementes liegen; z. B. Cu (63—65), Zn (64—66, 68, 70), Ga (69—71), Ge (74—72—70). Immerhin gibt es einige Isobaren, so z. B. beim A und Ca (40), Se und Rb (78), Rb und Sr (86), Cd und Sn (116), Te und X (128 und 130), Ce und Nd (142). Alle diese Isobaren haben gerade Atomgewichte. Möglich, daß einige von ihnen in Fortfall kommen und daß sich noch andere Isobaren finden werden, wenn genauere Beobachtungen einige Zahlen abändern und wenn Elemente untersucht sein werden, die in unserer Tabelle nicht enthalten sind.

Die Existenz der Isotopen erklärt die sonderbaren Anomalien Ar—K, Co—Ni und Te—J, wo der größeren Ordnungszahl des Elementes das kleinere Atomgewicht entspricht. In dem Paar Ar—K bestehen

Element	Ordnungsnummer	Mittleres Atomgewicht	Mindestzahl der Isotopen	Die Atomgewichte der Isotopen
H . . . . .	1	1,008	1	1
He . . . . .	2	4,00	1	4
Li . . . . .	3	6,94	2	7—6
Be . . . . .	4	9,02	1	9
B . . . . .	5	10,82	2	11—10
C . . . . .	6	12,00	1	12
N . . . . .	7	14,01	1	14
O . . . . .	8	16,00	1	16
F . . . . .	9	19,00	1	19
Ne . . . . .	10	20,20	2	20—22
Na . . . . .	11	23,00	1	23
Mg . . . . .	12	24,32	3	24—25—26
Al . . . . .	13	26,96	1	27
Si . . . . .	14	28,06	3	28—29—30
P . . . . .	15	31,02	1	31
S . . . . .	16	32,06	1	32
Cl . . . . .	17	35,46	2	35—37
A . . . . .	18	39,88	2	40—36
K . . . . .	19	39,10	2	39—41
Ca . . . . .	20	40,07	2	40—44
Sc . . . . .	21	45,1	1	45
Ti . . . . .	22	48,1	1	48
V . . . . .	23	51,0	1	51
Cr . . . . .	24	52,0	1	52
Mn . . . . .	25	54,93	1	55
Fe . . . . .	26	55,84	2	56—54
Co . . . . .	27	58,97	1	59
Ni . . . . .	28	58,68	2	58—60
Cu . . . . .	29	63,57	2	63—65
Zn . . . . .	30	65,38	4	64—66—68—70
Ga . . . . .	31	69,72	2	69—71
Ge . . . . .	32	72,38	3	74—72—70
As . . . . .	33	74,96	1	75
Se . . . . .	34	79,2	6	80—78—76—82—77—74
Br . . . . .	35	79,914	2	79—81
Kr . . . . .	36	82,92	6	84—86—82—83—80—78
Rb . . . . .	37	85,44	2	85—87
Sr . . . . .	38	87,63	2	88—86
Y . . . . .	39	88,9	1	89
Zr . . . . .	40	(91)	3 (4)	90—94—92—(96)
Ag . . . . .	47	107,88	2	107—109
Cd . . . . .	48	112,41	6	114—112—110—113—111—116
In . . . . .	49	114,8	1	115

Element	Ordnungsnummer	Mittleres Atomgewicht	Mindestzahl der Isotopen	Die Atomgewichte der Isotopen
Sn . . . . .	50	118,70	7 (8)	120—118—116—124—119 —117—122—(121)
Sb . . . . .	51	121,77	2	121—123
Te . . . . .	52	127,5	3	128—130—126
J . . . . .	53	126,92	1	127
X . . . . .	54	130,2	7 (9)	129—132—131—134—136—128 —130—(126)—(124)
Cs . . . . .	55	132,81	1	133
Ba . . . . .	56	137,37	(1)	138
La . . . . .	57	138,91	1	139
Ce . . . . .	58	140,25	2	140—142
Pr . . . . .	59	140,92	1	141
Nd . . . . .	60	144,27	3 (4)	142—144—146—(145)
Hg . . . . .	80	200,6	6	202—200—199—198—201—204
Bi . . . . .	83	209,00	1	209

beide Elemente, in den übrigen beiden Paaren eines von den Elementen (Ni und Te) aus Isotopen. Die wahren Gewichte der Isotopen sind so unter den ganzen Zahlen verteilt und, was die Hauptsache ist, die relativen Mengen der Bestandteile der gemischten Elemente sind so verschieden, daß derartige Anomalien als ganz natürlich erscheinen; es ist sogar zu verwundern, daß es ihrer nur drei gibt. Interessant ist die sonderbare Tatsache, daß ausnahmslos alle Elemente, für die die Zahl der Isotopen größer als zwei ist, gerade Ordnungszahlen besitzen, während von den 17 Elementen, die zwei Isotopen haben, nur 7 gerade Ordnungszahlen aufweisen. Weiterhin offenbart sich folgende Regel, auf die R. Mecke (1923) hingewiesen hat: Elemente von ungerader Ordnungszahl haben in den meisten Fällen Isotopen von ungeradem Atomgewicht; bei Elementen mit geraden Ordnungszahlen, die isotopenreich sind, haben letztere hauptsächlich gerade Atomgewichte. Übrigens braucht man diesen Regeln keine große Bedeutung zuzumessen. Bei der nicht sehr großen Zahl von Elementen, die wir hier vor uns haben, kann der Zufall eine große Rolle spielen.

Wir wenden uns zu der ebenso interessanten wie rätselhaften Frage nach der Konstanz der mittleren Atomgewichte der gemischten Elemente, d. h. der Dezimalbrüche, die in diesen Atomgewichten nach den ganzen Zahlen stehen. Man war vor der Entdeckung der Isotopen der Meinung, daß, wie bereits gesagt, alle Atome eines gegebenen Elementes völlig gleich sind, und daß das Atomgewicht eben das relative Gewicht ( $O = 16$ ) eines jeden Atoms darstellt. Es erschien als verständlich und notwendig, daß das Atomgewicht  $A$  eines

Elementes stets das gleiche sein mußte, welche Verbindung desselben man bei der Bestimmung der Größe  $A$  auch wählen mochte. Jetzt, nach der Entdeckung der Isotopen, muß man annehmen, daß es von jeder Verbindung des Elementes so viel Abarten gibt, wieviel Isotopen dasselbe besitzt. So gibt es z. B. Moleküle  $\text{NaCl}^{35}$  und  $\text{NaCl}^{37}$ . Wenn mehrere von den in der Verbindung vorhandenen Atomen Isotopen besitzen, so bestimmt sich die Zahl  $n$  der Abarten der Verbindung durch die Formel

$$n = pqr \dots \dots \dots (18a)$$

wo  $p, q, r \dots$  die Anzahl der Isotopen der einzelnen Atome darstellen. Die Verbindung  $\text{KCl}$  muß die Abarten  $\text{K}^{39}\text{Cl}^{35}$ ,  $\text{K}^{41}\text{Cl}^{35}$ ,  $\text{K}^{39}\text{Cl}^{37}$ ,  $\text{K}^{41}\text{Cl}^{37}$  besitzen; für  $\text{ZnCl}_2$  gibt es  $6 \cdot 2 \cdot 2 = 24$  Abarten usw. Es drängt sich nun die Frage auf: sind alle diese Abarten in völlig gleicher Proportion in allen „Exemplaren“ einer gegebenen Verbindung vermengt, auch wenn man sie aus chemisch ganz verschiedenen Ausgangsmaterialien oder aus Mineralien gewann, die in verschiedenen Weltteilen gefunden werden? Es ist dies eine sehr interessante Frage, die eine große Zahl von Untersuchungen hervorgerufen hat. Insbesondere richtete man das Augenmerk auf Chlor. Man hat nämlich die überwiegende Mehrzahl, vielleicht auch alle genauen Bestimmungen des Atomgewichtes des Chlors an solchem Chlor ausgeführt, dessen Urquelle aus dem Meere stammte, wo die Mischung durch so lange Zeit hindurch erfolgte, daß die Konstanz der Proportionen und folglich auch die Gleichheit des erhaltenen mittleren Atomgewichtes zu 35,46 nicht wundernehmen kann. Irène Curie (1921) bestimmte das Atomgewicht des Chlors aus drei Mineralien, deren Ursprung wohl kaum im Meere zu suchen ist. Es handelte sich um Sodalit (Chlorsilikat des Natriums und Aluminiums) aus Bancroft in Kanada, Apatit (Chlorphosphor-Calcium) aus Odeporden in Norwegen und Chlornatrium aus Daruara in Zentralafrika. Aus allen drei Mineralien wurde das Chlor in Gestalt von  $\text{HCl}$  erhalten, das in  $\text{BaCl}_2$  übergeführt und dann das Atomgewicht  $A$  mit Hilfe von  $\text{AgNO}_3$  bestimmt wurde. Für die beiden ersten Mineralien erhielt Irène Curie in den möglichen Fehlergrenzen eine der angenommenen gleiche Zahl. Für das aus Zentralafrika herrührende Chlor fiel die Zahl etwas höher aus:  $35,60 \pm 0,03$ ; Spuren von Brom oder Jod fanden sich in dem Salze nicht.

Darauf verglichen G. P. Baxter und L. W. Parsons (1921) das Atomgewicht des Nickels aus Erdmineralien und aus einem 1903 bei Kumpas in Mexiko gefundenen Meteoriten. Als mittlere Zahl  $A$  erhielt man für das Ni der Erde 58,685, für das des Meteors 58,702, was innerhalb der möglichen Fehlergrenzen, mit der von Richards und Gushman gefundenen Zahl 58,68 übereinstimmt. Eine zweite Unter-



suchung, die G. P. Baxter und F. A. Hilton jun. (1923) ausgeführt haben, ergab in beiden Fällen die gleiche Zahl 58,70. Bereits vor der Entdeckung der Isotopen bestimmten G. P. Baxter und seine Mitarbeiter das  $\Delta$  des Eisens aus demselben Meteoriten und fanden keinen Unterschied mit dem Atomgewicht des Eisens auf der Erde. J. B. Harkins und S. B. Stone fanden, daß das aus dem Meteoriten stammende Chlor das gleiche mittlere Atomgewicht besitzt wie das Chlor der Erde. A. D. Monro untersuchte das Bor, das in den Quellen Hammer-Hot, South Island auf Neu-Seeland, enthalten ist. Auch in diesem Falle erwies sich das Atomgewicht als dem des europäischen Bors gleich, und zwar ergab es sich zu  $10,90 \pm 0,015$ ; das Verhältnis der Isotopen ist mit einer Genauigkeit bis zu  $\frac{1}{60}$  gleich. Eine sehr interessante Arbeit lieferten J. M. Jäger und D. W. Dykstra (1925) über das Silicium. Sie untersuchten 12 Stoffe, die aus den verschiedensten Orten der Erdoberfläche stammten, darunter Quarzsand aus Holland, Deutschland und Pennsylvanien (Amerika), Chondrit aus Italien, Serbien, Arizona (Amerika), Rußland, Finnland und Japan. Aus allen Proben wurde Tetraäthylsilan,  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ , hergestellt; dies ist eine Flüssigkeit, deren Siedepunkt bei  $154^\circ$  liegt. Es wurden darauf die Dichten der erhaltenen Flüssigkeiten gemessen, wobei die Resultate in den Versuchsfehlergrenzen die gleichen waren; die mittlere Dichte betrug  $0,767345 \pm 0,00005$ . Für dieselbe Flüssigkeit, als deren Ausgangsmaterial ein Stück Meteorit diente, fand man die Dichte  $0,76735 \pm 0,00003$ . Die beiden Zahlen sind gleich, und es folgt daraus, daß das Verhältnis der Isotopen des Siliciums (28 und 29) in irdischen Stoffen und aus Meteoriten stammenden das gleiche ist.

Es sind zwei Erklärungen für die Identität des Verhältnisses der Isotopen in allen Proben eines gegebenen Elementes in Vorschlag gebracht worden. Die erste Erklärung nimmt an, daß zur Zeit, als die Erde noch nicht begonnen hatte zu erstarren, alle Stoffe einer so lange währenden und vollkommenen Vermischung ausgesetzt waren, daß alle Elemente, die Isotopen besitzen, überall die gleiche Zusammensetzung besaßen. Man kann noch weitergehen und annehmen, eine solche Vermengung sei noch vor dem Entstehen der Planeten erfolgt, in dem primären System, aus dem unser Sonnensystem hervorgegangen ist. Jedoch kann man diese etwas phantastische Erklärung, die fast stets angeführt wird, wohl kaum als zufriedenstellend anerkennen. Die zweite Erklärung verdient vorläufig noch gar nicht diesen Namen; es ist eher ein Wegweiser, der die Richtung zeigt, in der die Erklärung gesucht werden muß. Sie nimmt an, daß die tatsächlich vorhandene Konstanz der Verhältnisse der Isotopen in den gemischten Elementen als das Resultat eines gewissen Gleichgewichtszustandes zu betrachten ist; sie wird durch uns vorläufig unbekanntes Bedingungen

bestimmt, die von dem Grad der Stabilität eines jeden Isotops abhängen. Offenbar können diese Bedingungen nicht mit der Temperatur zusammenhängen.

Das von Aston angehäuften reiche Material gibt die Möglichkeit, verschiedenartige allgemeine Gesetzmäßigkeiten oder Regeln nachzuweisen, die sich auf die Verteilung der Atomgewichte der Isotopen beziehen; von einigen ist bereits die Rede gewesen. Weitere Resultate brachte A. S. Russell (1924) in zwei umfangreichen Abhandlungen. Wir führen nur einige von den von ihm gefundenen Resultaten an, und zwar solche, die sich auf alle Elemente einschließlich der radioaktiven beziehen. Er geht unter anderem von folgenden Tatsachen aus: 1. Elemente, deren Ordnungszahlen  $Z$  ungerade sind, haben nicht mehr als zwei Isotopen mit stets ungeradem Atomgewicht  $A$ , deren Differenz zwei beträgt; 2. Elemente mit geradem  $Z$  besitzen Isotopen mit ungeraden und geraden  $A$ ; die Zahl der letzteren geht nicht über zwei, wobei die Differenz der Atomgewichte zwei beträgt. Dem widersprechen nur die radioaktiven Elemente  $Z = 84$  (Po) und  $Z = 92$  (U); 3. die Differenz  $\frac{A_1 + A_2}{2} - 2Z$ , wo  $A_1$  und  $A_2$  die Atomgewichte der zwei

Isotopen eines Elementes von ungeradem  $Z$  bedeuten, hat für keine zwei Elemente den gleichen Zahlenwert; 4. die Differenz  $A - 2Z$ , wo  $A$  das ungerade Atomgewicht eines Elementes von geradem  $Z$  ist, hat für keine zwei Elemente den gleichen Zahlenwert (die beiden letzten Regeln beziehen sich nicht auf die radioaktiven Elemente); 5. die größte Differenz der Atomgewichte von Isotopen beträgt acht; das leichteste Element, bei dem diese Differenz angetroffen wird, ist das Selen. Auf Grund dieser fünf Sätze berechnet A. S. Russell die möglichen Atomgewichte für die Elemente von  $Z = 19$  (K) bis  $Z = 85$  (unbekannt). Es erwies sich dabei, daß die Isotopie der Elemente mit ungeradem  $Z$  eine periodische Funktion von  $Z$  mit der Periode 16 darstellt. Elemente, für die  $Z = 16n + 1$ ,  $16n + 7$  und  $16n + 11$  ist, haben keine Isotopen; Elemente mit  $Z = 16n + 3$ ,  $16n + 9$  und  $16n + 15$  haben zwei Isotopen. Endlich führt Russell 27 Zahlen an (die erste ist 13, die letzte 211), die auf Grund des Vorhergegangenen unter den Atomgewichten nicht vorkommen können. Jedoch ist eine dieser Zahlen, und zwar 25, das Atomgewicht eines der Isotopen des Magniums, das von Dempster gefunden wurde; möglich, daß diese Zahl durch eine andere ersetzt wird. In seiner zweiten Arbeit betrachtet Russell die Elemente mit geradem  $Z$ , und findet auch für sie eine Periodizität mit der Periode 16. Die größte Differenz (acht) zwischen den Atomgewichten der Isotopen findet man bei den Elementen  $Z = 16n + 2$  und  $16n + 6$ ; die Differenz 6 bei den Elementen  $Z = 16n$  und  $16n + 12$ , während sie bei den Elementen  $Z = 16n + 12$  gleich 2 ist.

Wir wenden uns jetzt zur Betrachtung der Frage nach dem Atomgewicht des Wasserstoffs, 1,0077, das eine Ausnahme vom Avogadro'schen Gesetz (§ 3) darstellt. Man kann diese Frage auch so formulieren: woher beträgt das Atomgewicht des Heliums, dessen Kern aus 4 Protonen und 2 Elektronen (die Masse der letzteren kann vernachlässigt werden) besteht, 4 und nicht  $1,0077 \cdot 4 = 4,03$ ? Zweifellos stehen diese Protonen und Elektronen, die ein  $\alpha$ -Teilchen bilden, einander sehr nahe. H. A. Lorentz hat gezeigt, daß auf Grund der elektromagnetischen Theorie der Masse ein gewisser Verlust von Masse statt haben muß, wenn die Entfernung zwischen den ungleichnamigen Ladungen sehr klein wird, d. h. daß in diesem Falle ihre Gesamtmasse kleiner wird als die Summen der Massen der zwei Ladungen. An Stelle der verlorenen Masse  $m$  muß nach der Formel

$$E = m c^2 \dots \dots \dots (19)$$

wo  $c$  die Lichtgeschwindigkeit ist, eine äquivalente Energiemenge  $E$  treten; ist  $m$  in Gramm ausgedrückt und  $E$  in Erg, so ist

$$E = 9 \cdot 10^{20} m \dots \dots \dots (20)$$

Für den Fall des Entstehens eines Heliumkerns beträgt die verlorene Masse

$$m = 4,03 - 4 = 0,03 \text{ gr} \dots \dots \dots (20 a)$$

auf ein Gramm-Atom Helium. Formel (20) ergibt ein  $E = 0,03 \cdot 9 \cdot 10^{20}$  Erg. Zieht man in Betracht, daß eine große Kalorie  $4,19 \cdot 10^{10}$  Erg gleich ist, so erhält man für die Wärme  $Q$ , die beim Entstehen eines Gramm-Atoms Helium aus freien Protonen und Elektronen frei wird:

$$Q = \frac{0,03 \cdot 9 \cdot 10^{20}}{4,19 \cdot 10^{10}} = 6,3 \cdot 10^9 \text{ gr. Kalorien} \dots \dots (21)$$

Diese ungeheure Zahl erklärt die außerordentliche Stabilität der Atomkerne des Heliums, d. h. der  $\alpha$ -Teilchen, zu deren vollständiger Zersetzung eine ebenso große Energiemenge  $Q$  (in Wärmeinheiten) auf 4 gr Helium aufgewandt werden muß. Zum Vergleich erinnern wir daran, daß bei der Reaktion einer chemischen Verbindung sich auf ein Gramm-Atom oder Gramm-Molekül Wärmemengen von der Ordnung 100 große Kalorien entwickeln. Man kann sagen, daß die Heliumkerne ein System darstellen, das mehr als zehn Millionen Mal so stabil ist wie die Moleküle der chemischen Verbindungen. A. S. Eddington (1923) hat gezeigt, daß, wenn sich nur einige Prozent der Kerne der Wasserstoffatome, die sich auf der Sonne befinden, zu Heliumkernen verbinden würden, die ausgeschiedene Wärme ausreichen würde, um die Sonnentemperatur Millionen von Jahren auf ihrer Höhe zu erhalten. Möglich, daß auch beim Entstehen von Atomkernen anderer Elemente

aus  $\alpha$ -Teilchen, Protonen und Elektronen, ein Verlust an Masse stattfindet, weshalb auch das Atomgewicht dieser Elemente etwas kleiner ist als eine ganze Zahl; hierher gehören, wie es scheint, Al, Mn, Co, As, Y, In, J, Cs, La und Nd. Für einige Elemente, nämlich für Be, N, P, S, Sc und Ti, ist das Atomgewicht etwas größer als eine ganze Zahl, was aber auf Grund der obigen Überlegungen sich nicht erklären läßt.

**§ 5. Die Spektren der Isotopen.** Die Isotopen besitzen verschiedene Massen, und vielleicht ist auch die Struktur ihrer Kerne eine wesentlich verschiedene. Es entsteht vor allem die Frage nach der Existenz irgend eines Unterschiedes zwischen den Spektren der Isotopen; eine Übersicht in dieser Frage hat G. Joos (1925) gegeben. Das größte Interesse bieten hier die Isotopen der nicht-radioaktiven Körper. Was aber die Spektren der radioaktiven Isotopen anbelangt, so haben wir eine Reihe von Untersuchungen der Spektren der Bleiisotopen. Während zwischen den Spektren des Ioniums und des Thoriums ( $Z = 90$ ) gar kein Unterschied gefunden wurde, entdeckten J. Merton und L. Aronberg unabhängig voneinander, in guter Übereinstimmung, folgende Unterschiede zwischen den Wellenlängen der Linie 4058 Å für gewöhnliches Blei, Uranblei und Thoriumblei:

$$\left. \begin{aligned} \lambda(\text{U-Pb}) - \lambda(\text{Pb}) &= 0,0050 \pm 0,0007 \text{ \AA} \\ \lambda(\text{Pb}) - \lambda(\text{Th-Pb}) &= 0,0023 \pm 0,0008 \text{ \AA} \end{aligned} \right\} \dots (22)$$

Der Unterschied ist sehr gering. Wie wir später sehen werden, kann er nicht durch den Unterschied zwischen den Massen der Kerne dieser Isotopen erklärt werden; man muß annehmen, daß er durch die Ungleichheit der Kernstruktur hervorgerufen wird; als deren Folge erscheint der Unterschied im Charakter der Felder, die den Kern umgeben, und folglich auch in den Elektronenbahnen. Diese Frage haben theoretisch Harkins und Aronberg (1920) und N. Bohr (1922) bearbeitet. Aronberg hat noch bemerkt, daß die Linie 4058 den gleichen Trabanten besitzt, sowohl bei dem gewöhnlichen Blei als auch bei dem Uranblei. Im Jahre 1920 wiederholte F. L. Merton seine Beobachtungen am Blei, wobei er ein sehr reines Uranblei aus australischem Karnotit benutzte. Er untersuchte eine Reihe von Bleiliniën und fand folgende Unterschiede:

$\lambda$	$\lambda(\text{U}_{\text{r}}\text{Pb}) - \lambda(\text{Pb})$
4058	$0,011 \pm 0,0008$
3740	$0,0074 \pm 0,0011$
3684	$0,0048 \pm 0,0007$
3640	$0,0070 \pm 0,0003$
3573	$0,0048 \pm 0,0005$

} . . . . . (23)

Für  $\lambda = 4058$  erhielt Merton einen doppelt so großen Unterschied wie bei den ersten Versuchen, siehe (22), was Merton damit erklärt, daß Karnotitblei ein reineres Exemplar des Uranbleis darstellt als das Blei aus Uranblende. Es ist interessant, daß er für verschiedene Spektrallinien ungleiche Unterschiede erhielt. Es sei hinzugefügt, daß gewöhnliches Blei aus Ur-Pb (RaG), wie Siegbahn und Stenström gezeigt haben, gleiche Röntgenspektren besitzen.

Wir gehen jetzt zu den Spektren der Isotopen nicht-radioaktiver Elemente über. Wie wir sehen werden, ist bis jetzt die Einwirkung der Isotopie unzweifelhaft nur für Bandenspektren, die man von strahlenden Molekülen erhält, festgestellt. Diesen Spektren war das ganze Kap. 7 gewidmet, auf das wir unsere Leser verweisen. Wir wollen nur daran erinnern, daß die Struktur dieser Spektren damit erklärt wird, daß in diesem Falle die Spektrallinien drei Quellen haben: 1. Veränderungen in der Lage der äußeren Elektronen, d. h. Übergänge derselben von den einen Bahnen auf andere; 2. Veränderung der Winkelgeschwindigkeit der Rotation der Moleküle; 3. Veränderung der Frequenz der Schwingungsbewegungen der Atome, zu denen das betreffende Molekül gehört. Man muß annehmen, daß die erste dieser Quellen in Fortfall kommt; die Gleichheit der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Isotopen zeigt, daß das System der äußeren Elektronen bei ihnen die gleiche Struktur besitzt. Übrigens berechtigt uns das über die Spektren der Bleisisotopen Gesagte, diese Frage für nicht völlig entschieden zu halten. Von den beiden anderen Quellen der Linien, aus denen die Bandenspektren bestehen, spielt in dieser Frage die Hauptrolle offenbar die dritte, d. h. die Schwingung der Atome; es ist klar, daß die Schwingungsfrequenz von den Massen dieser Atome abhängt. Aber auch die Winkelgeschwindigkeit der Rotation des Moleküls muß sich ändern, wenn sich die Masse eines der Atome ändert. Theoretisch wurde diese Frage von A. Kratzer (1920) und gleichzeitig von F. W. Loomis sowie von A. Haas (1921) untersucht. Für den Fall von Atomschwingungen zeigen wir die Ableitung von Kratzer. Angenommen, das Molekül bestehe aus zwei Atomen mit den Massen  $M_1$  und  $M_2$ . Die Schwingungsfrequenz  $\nu$  bestimmt sich aus der Formel

$$\nu = \sqrt{\frac{f}{\mu}} \dots \dots \dots (24)$$

wo

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \dots \dots \dots (24 a)$$

ist und  $f$  den Koeffizienten im Ausdruck für die quasielastische Kraft bedeutet. Nehmen wir an, das zweite Atom besäße zwei Isotopen mit den Massen  $M_2'$  und  $M_2''$  und wir hätten zwei Arten von Molekülen,

$(M_1, M_2')$  und  $(M_1, M_2'')$ ; ihnen entsprechen die Größen  $\mu'$  und  $\mu''$  sowie die Frequenzen  $\nu'$  und  $\nu''$ . Die quasielastische Kraft  $f$  hängt nur von den elektrischen Kräften ab, nicht aber, wie Kratzer in einer anderen Abhandlung (1920) bewiesen hat, von den Massen; daher ist das  $f$  in beiden Molekülen das gleiche. Für das Verhältnis  $\varrho = \nu' : \nu''$  finden wir

$$\varrho = \frac{\nu'}{\nu''} = \sqrt{\frac{M_2''(M_1 + M_2')}{M_2'(M_1 + M_2'')}} \dots \dots \dots (24b)$$

Die Größe  $\Delta M_2 = M_2'' - M_2'$  ist im Vergleich mit  $M_2$  stets sehr klein; setzt man in (24b)  $M_2'' = M_2' + \Delta M_2$  ein, so erhält man leicht

$$\varrho = 1 + \frac{1}{2} \frac{M_1 \Delta M_2}{M_2'(M_1 + M_2')} \dots \dots \dots (25)$$

Ist  $\Delta M_2 > 0$ , so ist  $\varrho > 1$ ,  $\nu' > \nu''$ ; dies bedeutet, daß die Frequenz in dem Molekül größer ist, welches das Isotop von geringerer Masse besitzt. Die relative Größe der Differenz zwischen zwei Frequenzen ist um so größer, je größer die Differenz  $\Delta M_2$  der Massen der Isotopen und je größer die Masse  $M_1$  des anderen Atoms. Als am wenigsten vorteilhaft erweist sich der Fall, wo  $M_1$  im Vergleich zu  $M_2$  sehr klein ist, d. h. besonders, wenn das zweite Atom ein Wasserstoffatom ist. Indem wir in diesem Falle die Größe  $M_1$  gegenüber  $M_2'$  vernachlässigen, finden wir

$$\varrho - 1 = \frac{1}{2} \frac{M_1 \Delta M_2}{(M_2')^2} = -\frac{1}{2} M_1 \Delta \left( \frac{1}{M_2} \right) \dots \dots (26)$$

denn man kann im Nenner  $M_2$  statt  $M_2'$  setzen. Gehen wir zu den Wellenlängen über, so haben wir

$$\varrho - 1 = \frac{\nu'}{\nu''} - 1 = \frac{\lambda''}{\lambda'} - 1 = \frac{\lambda'' - \lambda'}{\lambda'}$$

so daß

$$\lambda'' - \lambda' = -\frac{1}{2} \lambda M_1 \Delta \left( \frac{1}{M_2} \right) \dots \dots \dots (27)$$

wird.

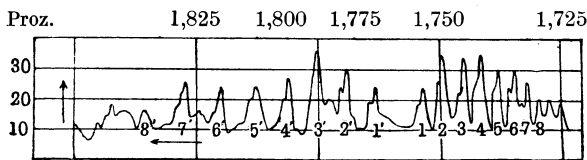
Wir wollen diese Formeln auf die Verbindung HCl, die die Moleküle  $\text{HCl}_{35}$  und  $\text{HCl}_{37}$  enthält, sowie auf die bei  $\lambda = 1,76 \mu = 1,76 \cdot 10^4 \text{ \AA}$  liegende Spektralbande anwenden. In diesem Falle ist  $M_1 = 1$ ,  $-\Delta \left( \frac{1}{M_2} \right) = \frac{1}{35} - \frac{1}{37} = \frac{2}{35 \cdot 37}$ ; setzen wir dies in (27) ein, so erhalten wir

$$\lambda'' - \lambda' = \frac{1}{2} 1,76 \cdot 10^4 \cdot \frac{2}{35 \cdot 37} = 13,54 \text{ \AA} \dots \dots (28)$$

Wir sahen in Kap. 7, § 3, daß Imes unter den Hauptlinien, in die die Bande im Absorptionsspektrum von HCl bei  $1,76 \mu$  zerfällt, eine

Reihe von schwachen Linien gefunden hat; dabei liegen diese Linien auf der Seite der anwachsenden Wellenlängen von den Hauptlinien; dort war auch gesagt, daß diese Spaltung der Linien sich durch die Isotopie des Chlors erklärt. Jetzt haben wir die Theorie dieser Erscheinung kennengelernt. Die Hauptlinien werden von den  $\text{HCl}_{35}$ -Molekülen, die schwachen von den  $\text{HCl}_{37}$ -Molekülen hervorgerufen. Da wir  $\Delta M = M_2'' - M_2'$  als positiv angenommen hatten, so ist es klar, daß in unserem Falle  $M_2'' = 37$ ,  $M_2' = 35$  und  $\lambda'' > \lambda'$  ist, was mit den Beobachtungen übereinstimmt. Letztere ergeben  $\lambda'' - \lambda' = 14 \text{ \AA}$  in glänzender Übereinstimmung mit der Theorie, siehe (28), so daß man mit Sicherheit sagen kann, daß die beobachteten Dubletts tatsächlich dank der Isotopie des Chlors entstehen. In Fig. 74 ist die Imessche Darstellung der Energieverteilung in der Bande  $\lambda = 1,76 \mu$  wiedergegeben; hier sind die schwachen Linien links von den Hauptlinien gut sichtbar.

Fig. 74.



Wie wir sahen (Kap. 7), spielen beim Entstehen der Banden im sichtbaren Teil des Spektrums nicht nur die Rotationen der Moleküle und die Schwingungen der Atome eine Rolle, sondern auch die Übergänge der Elektronen von den einen möglichen Bahnen auf andere. L. Grebe und H. Konen (1921) suchten den Einfluß der Isotopie in der Bande bei  $4270 \text{ \AA}$  in den Spektren des gewöhnlichen Chlorbleis und des Chloruranbleis. Es zeigte sich, daß die Linien des gewöhnlichen Bleis ( $M_2' = 207$ ) gegenüber den Linien des Uranbleis ( $M_2'' = 208$ ) etwa um  $0,05 \text{ \AA}$  nach der Seite der wachsenden Wellenlängen verschoben sind, was dem Vorzeichen nach mit der Theorie übereinstimmt. Über die Größe der Verschiebung kann theoretisch nichts gesagt werden, denn der von den Schwingungen abhängige Term ist unbekannt. Die Autoren messen die Verschiebung der Veränderung des Rotationsterms zu, während Kratzer glaubt, daß hier dem Term, der von den Atomschwingungen abhängt, die Hauptrolle zufällt. Grebe und Konen finden ferner, daß die Linien des Uranbleis schärfer sind als die des gewöhnlichen Bleis; dies erklärt sich damit, daß gewöhnliches Pb eine zusammengesetzte Struktur hat.

A. Kratzer hat auch die Frage nach dem Einfluß der Isotopie auf die Lage der Spektrallinien, aus denen die Banden bestehen und die

dank der Rotationsbewegung des Moleküls entstehen, untersucht. Wie wir sahen, ist der Rotationsterm im  $m$ -ten Quantenzustand gleich

$$B_m = \frac{m^2 h}{8 \pi^2 K} \dots \dots \dots (29)$$

siehe Kap. 7, § 2, Formel (6 b); hier ist  $h$  die Plancksche Konstante,  $K$  das Trägheitsmoment des Moleküls in bezug auf die Rotationsachse, siehe daselbst Formel (3 a). Haben wir wieder die zwei Moleküle ( $M_1, M_2$ ) und ( $M_1, M_2''$ ), so ergibt eine einfache Berechnung

$$\frac{B'_m}{B''_m} = \frac{M_2'' (M_1 + M_2')}{M_2 (M_1 + M_2'')} \dots \dots \dots (29 a)$$

d. h., siehe (24 b),

$$\frac{B'_m}{B''_m} = \varrho^2 \dots \dots \dots (29 b)$$

Für die Differenz zwischen den Schwingungsfrequenzen erhält man die Formel

$$\nu''_m - \nu'_m = \Delta \nu''_0 + (\varrho^2 - 1)(\nu'_m - \nu''_0) \dots \dots (30)$$

wo  $\Delta \nu''_0$  der Verschiebung der Nulllinie der Bande entspricht.

R. S. Mulliken hat eine große Zahl von Arbeiten über die Frage nach dem Einfluß der Isotopie auf die Lage der Spektrallinien veröffentlicht. Unter anderem hat er eine Bande untersucht, die von einem von W. Jevons bei der Einwirkung des Stickstoffs auf  $\text{BCl}_3$  gewonnenen Stoff herrührt. Jevons selbst hielt diesen Stoff für BN; doch zwingt eine Reihe von Gründen zu der Annahme, daß es die Verbindung BO ist, die das Bandenspektrum erzeugt. In diesem Spektrum fand Mulliken Dubletts, bei denen die Differenz zwischen den Wellenlängen bis zu 200 Å geht, so daß man es hier mit zwei gewissermaßen einander überlagernden Spektren zu tun hat. Die Formel (25) ergibt  $\varrho = 1,0276$  für BN und  $\varrho = 1,0292$  für BO; Mulliken findet das  $\varrho$  zwischen 1,0283 und 1,0294, was auch zugunsten von BO, als dem Stoff, der das untersuchte Bandenspektrum liefert, spricht. Nimmt man an, daß wir es hier mit der Verschiebung von Rotationslinien zu tun haben, so ergibt, wie Mulliken fand, die Formel (30) ein  $\varrho^2 = 1,0587$ , während die Theorie auf Grund von (29 b)  $\varrho^2 = 1,0560$  für BN und  $\varrho^2 = 1,0593$  für BO liefert, was ebenfalls zugunsten von BO spricht.

R. Frerichs (1923) und B. Bengtsson (1923) untersuchten die Banden von CuH und fanden in ihnen Dubletts. Mulliken (1924) hat gezeigt, daß auch diese Dubletts mit dem Vorhandensein von Kupferisotopen (Atomgewichte 63 und 65) gedeutet werden können, womit sich auch R. Mecke und R. Frerichs (1924) einverstanden erklärt haben.

W. Jevons hat auch als erster das Bandenspektrum der Verbindung SiN untersucht. In diesem Spektrum fand Mulliken bei einigen Banden



neben dem Rande noch zwei schwache Zusatzränder, die auf der Seite der zunehmenden Wellenlängen liegen; ihre Abstände vom Hauptrand verhalten sich wie 1:2. Mulliken erblickt auch hier den Einfluß der Isotopie; den Hauptrand mißt er dem  $\text{Si}_{28}$ , die Zusatzränder dem  $\text{Si}_{29}$  und  $\text{Si}_{30}$  zu. Das Verhältnis der Schwingungsfrequenzen ist in vollkommener Übereinstimmung mit den theoretischen Formeln. Einige untersuchte Banden in den Spektren der Verbindungen von Zn, Cd, Hg und Ca zeigen keinen Einfluß der Isotopie. Mulliken folgert daraus, daß diese Verbindungen Hydride der genannten Metalle sind. In späteren Arbeiten (1925) untersucht R. S. Mulliken von neuem theoretisch die Frage nach der Einwirkung der Isotopie auf die Bandenspektren. Die Resultate der Theorie finden in den Untersuchungen der Absorptionsspektren von BO, SiN, CuH, CuCl, CuBr und CuJ ihre Bestätigung. Der Autor zeigt, daß die Erforschung der Spektren die Frage nach der chemischen Zusammensetzung des absorbierenden Stoffes sowie nach der Größe der Energie der Schwingungsbewegungen der Atome beantworten kann. So zeigt es sich für BO, daß man für diese Schwingungen Quantenzahlen — ganze Zahlen mit halben — einführen muß (siehe Kap. 7, § 2). Endlich hat Mulliken das Spektrum des SiN nochmals untersucht und genauere Resultate erzielt, die eine völlige Analogie zwischen den Spektren des SiN und des CN offenbaren. Eine Übereinstimmung mit der Theorie erhält man nur für SiN; der absorbierende Stoff kann nicht SiO sein.

Zwei Arbeiten von H. Nagaoka (1924) und seinen Mitarbeitern beziehen sich gleichfalls auf die Einwirkung der Isotopie auf die Spektren. Jedoch stießen diese Arbeiten, die auf sehr wenig wahrscheinlichen Hypothesen fußen, auf eine ziemlich scharfe Kritik seitens einer Reihe von Forschern, so von G. Joos in seiner am Anfang dieses Paragraphen erwähnten Übersicht; wir halten uns daher damit nicht weiter auf.

Alles dies gibt uns die Überzeugung, daß die Isotopie tatsächlich den Bandenspektren der chemischen Verbindungen ihren Stempel aufdrückt. Es muß hinzugefügt werden, daß damit vorläufig alles erschöpft ist, was über die Spektren der Isotopen gesagt werden kann. Verschiedene Versuche, noch weitere Wirkungen der Isotopie in den Spektren zu entdecken, haben zu keinen Resultaten geführt. Diese Versuche wollen wir in aller Kürze betrachten.

Es handelt sich um die Linienspektren, die von Atomen ausgesandt werden. Man könnte erwarten, daß die Spektren der Isotopen sich voneinander unterscheiden müssen, weil die Kernmasse bei den Atomen der Isotopen nicht die gleiche ist, so daß man auch nicht die gleiche Rydbergkonstante erhält; offenbar entspricht das einer Verschiebung des Spektrums nach der einen oder der anderen Seite. Die Größe dieser Verschiebung läßt sich leicht berechnen. In Kap. 3, § 4 wurde eine Formel für die Rydbergkonstante, bezogen auf die

Schwingungsfrequenz  $\nu$  (nicht auf die Wellenzahl), abgeleitet. Die Formel (30) an jener Stelle kann man in der Gestalt

$$\nu = B \frac{M}{M + m} \dots \dots \dots (31)$$

schreiben, wo sich  $B$  nicht ändert, wenn man von dem einen Isotop zum anderen übergeht, wobei sich die Zahl  $Z$  auch nicht ändert. Hier ist  $M$  die Atommasse,  $m$  die Masse des Elektrons. Es mögen  $A'$  und  $A''$  die Atomgewichte von zwei Isotopen,  $M'$  und  $M''$  die Massen der Atome,  $M_0$  die Masse des Wasserstoffatoms bedeuten, so daß

$$M' = M_0 A', \quad M'' = M_0 A'' \dots \dots \dots (31a)$$

wird. Für die Schwingungsfrequenzen  $\nu'$  und  $\nu''$ , die ein und demselben Sprung des Elektrons entsprechen, haben wir aus (31) und (31a)

$$\nu' = B \frac{M_0 A'}{M_0 A' + m}, \quad \nu'' = B \frac{M_0 A''}{M_0 A'' + m} \dots \dots (31b)$$

oder

$$\nu' = B \frac{1}{1 + \frac{m}{M_0 A'}}, \quad \nu'' = B \left(1 - \frac{m}{M_0 A''}\right) \dots \dots (31c)$$

Daraus wird

$$\nu' - \nu'' = \nu' \left\{1 - \left(1 - \frac{m}{M_0 A''}\right) \left(1 + \frac{m}{M_0 A'}\right)\right\},$$

d. h.

$$\Delta \nu = \nu' - \nu'' = \nu' \frac{m}{M_0} \left(\frac{1}{A''} - \frac{1}{A'}\right) \dots \dots \dots (31d)$$

Es ist aber  $m : M_0 = \frac{1}{1840}$ , so daß man endgültig erhält

$$\Delta \nu = \nu' - \nu'' = \frac{1}{1840} \nu' \frac{A' - A''}{A' A''} \dots \dots \dots (32)$$

Diese Formel zeigt, daß einem leichten Isotop eine geringere Frequenz entspricht, d. h. eine Verschiebung der Spektrallinie nach der Seite der zunehmenden Wellenlängen. Diese Verschiebung ist aber winzig klein, denn sogar für die mittleren Atomgewichte ergibt unsere Formel für  $\frac{\Delta \nu}{\nu}$  eine Größe von der Ordnung  $10^{-6}$ , so daß die Hoffnung, sie könnte experimentell geprüft werden, äußerst gering ist. Es bezieht sich nämlich die Formel (31) strenggenommen lediglich auf ein Atom mit nur einem Elektron, d. h. auf H, He<sup>+</sup>, Li<sup>++</sup> usw. Für diesen Fall zeigt sie die Bewegung des Atomkerns, hervorgerufen durch die Bewegung

dieses Elektrons. Befindet sich aber im Atom eine bedeutende Zahl von Elektronen, die um den Kern kreisen, so übt die Bewegung des äußeren, strahlenden (wertigen) Elektrons bereits keine volle Wirkung auf den Atomkern aus; denn diese Wirkung wird teilweise von den Bewegungen der übrigen Elektronen, die gleichfalls durch die Bewegung des wertigen Elektrons hervorgerufen werden, verdeckt. Daraus folgt, daß die Formel (32) nur die obere Grenze der Größe  $\lambda\nu:\nu$  gibt. Kein Wunder, daß (siehe oben) man z. B. keinen Unterschied zwischen den Spektren des Ioniums und des Thoriums fand. Was aber die Bleisotopen anbelangt, die von F. R. Merton und L. Aronberg (siehe oben) untersucht wurden, so erwiesen sich die hier gefundenen Differenzen zwischen den Wellenlängen hundertmal größer, als sie die Formel (32) verlangt. Es leuchtet ein, daß die Ursache dieser Differenzen nicht in der verschiedenen Masse der Kerne, sondern in ihrer verschiedenen Struktur zu suchen ist, die eine Ungleichheit der elektrischen Felder im umgebenden Raume hervorruft.

J. C. McLennan und D. C. Ainslie (1922) untersuchten die Linie 6708 Å des Lithiums (Voltabogen) bei sehr starker Dispersion. Es zeigte sich, daß sie aus vier Linien besteht, die zwei Dubletts bilden, von denen das eine dem  $\text{Li}_6$ , das andere dem  $\text{Li}_7$  zugeschrieben werden könnte. Es gelang jedoch nicht, diese Linien auf die beiden Isotopen mit Sicherheit zu verteilen; immerhin bleibt die Frage offen, und die Möglichkeit, daß hier die Isotopie des Lithiums zutage tritt, kann nicht ohne weiteres verneint werden.

Wiederholt wurden Versuche unternommen, das Entstehen der Trabanten von Spektrallinien der Isotopie der Elemente zuzuschreiben. Doch beweist eine kritische Betrachtung der diesbezüglichen Arbeiten unzweifelhaft, daß die Trabanten in keinem unmittelbaren Zusammenhang mit der Isotopie stehen. Unter anderem ersieht man dies schon daraus, daß kein Zusammenhang zwischen der Zahl der Trabanten und der Zahl der Isotopen sich finden läßt. Von großer Wichtigkeit ist ferner die Tatsache, daß die Trabanten bei Elementen wie Ne und Zn, die zweifellos ein Gemenge von Isotopen darstellen, fehlen. In Kap. 7, § 3 haben wir die Resultate der Arbeiten von A. N. Terenin besprochen, der unter Mitwirkung von E. F. Gross gefunden hat, daß die grüne Quecksilberlinie im Fluoreszenzlicht keine Trabanten zeigt, wenn die Dispersion gering ist; bei starker Dispersion zerfällt sie in mehrere Linien, doch ist ihre Struktur und auch die von anderen Quecksilberlinien bedeutend einfacher bei Erregung mit Lichtquanten als bei elektrischer Entladung. Jetzt können wir hinzufügen, daß nach Ansicht von A. N. Terenin das Fehlen der Trabanten bei der Photolumineszenz der Quecksilberdämpfe den Beweis liefert, daß die Existenz der Trabanten der Spektrallinien nicht durch die Isotopie bedingt ist.

A. H. Pfund (1925) fand, daß die Isotopie sich beim Entstehen der Reststrahlen (Bd. II) von KCl, KBr und KJ offenbart. Jedoch hat G. Joos gezeigt, daß die Idee von A. H. Pfund nicht annehmbar ist. Am Schluß seiner Übersicht zieht G. Joos folgendes Fazit:

A. In den Bandenspektren offenbart sich der Einfluß der Isotopie zuverlässig sowohl im Rotations- als auch im Schwingungsterm. Die Größe dieser Einwirkung gibt in einigen Fällen einen Hinweis auf die Entstehung der Spektren; besonders zeigt es sich, daß als solche Quellen in vielen Fällen Metallhydride erscheinen.

B. In den Linienspektren fand man bis jetzt einen geringen Unterschied zwischen den Wellenlängen nur im Falle der Bleisotopen; jedoch ist er zu groß, als daß er in der Veränderung der Rydbergkonstante seine Erklärung finden könnte. Er zeigt den Einfluß der Struktur des Atomkerns.

C. Es gibt keinen Zusammenhang zwischen den Trabanten der Spektrallinien und den Isotopen.

**§ 6. Die Trennung der nicht-radioaktiven Isotopen.** In § 4 befindet sich eine Tabelle, die besagt, daß von den 56 untersuchten (bis Anfang 1926) nicht-radioaktiven Elementen sich 30 als gemischte erwiesen haben, d. h. aus Isotopen bestehen. Es wäre von großem Interesse, wenn man diese Isotopen trennen könnte, die Abarten ein und desselben Elementes in reinem Zustand erhielte, allseitig ihre verschiedenen physikalischen Eigenschaften erforschte und so der Lösung der fundamentalen Frage nach dem Wesen der Isotopie näherkäme. Es läßt sich hoffen, daß man damit auch der Lösung einer der wichtigsten Aufgaben der modernen Physik, nämlich den Bau des Atomkerns zu ergründen, näherkäme. Leider muß man sagen, daß die Wissenschaft von der Lösung der Aufgabe, die Isotopen der nicht-radioaktiven Elemente zu trennen, noch sehr weit entfernt ist; in der Folge werden wir nur von solchen Elementen sprechen und lassen daher die Bezeichnung „nicht-radioaktiv“ fort. Bis jetzt (Anfang 1926) kann von einer Trennung der Isotopen nicht die Rede sein. Auf der Tagesordnung steht ein bescheideneres Ziel, dessen Lösung den Weg zur Lösung der Hauptaufgabe weisen wird. Dieses bescheidenere Ziel kann als Bereicherung eines Gemenges von Isotopen oder ihrer Verbindungen mit anderen Elementen bezeichnet werden. Es besteht in folgendem. Wir nehmen, um das einfachste Beispiel zu wählen, an, das Element bestehe aus zwei Isotopen, und es enthalte ein Gramm-Atom dieses Elementes  $X$  Gramm-Atome des ersten und  $Y$  Gramm-Atome des zweiten Isotops. Die Aufgabe ist, mit Hilfe irgendwelcher Manipulationen das Verhältnis  $X:Y$  so zu ändern, daß man zwei oder mehrere Portionen dieses Stoffes von relativ verschiedener Zusammensetzung erhält. In der Reihe der so gewonnenen

Stoffe haben wir an dem einen Ende ein Gemisch, das um das erste Isotop, an dem anderen eins, das um das zweite Isotop bereichert ist. Könnte man diese Manipulation viele Male wiederholen, so würde man schließlich beide Isotopen in mehr oder weniger reinem Zustand erhalten. Dies bezieht sich auch auf die chemischen Verbindungen, z. B. auf HCl, das ein Gemisch von  $\text{HCl}_{35}$  und  $\text{HCl}_{37}$  darstellt. Die Manipulationen müssen uns neue Gemische liefern, die einerseits an  $\text{HCl}_{35}$ , andererseits an  $\text{HCl}_{37}$  immer reicher werden.

M. Curie zeigt in ihrer Übersicht (1923), daß Rayleigh (1896) (in einer Theorie der Trennung träger Gase) eine Größe  $r$  eingeführt hat, die als Maß für die erlangte Bereicherung dienen kann. Angenommen, es enthalte das gemischte Element  $X$  und  $Y$  Gramm-Atome (oder Gramm-Moleküle) des ersten und des zweiten Isotops (oder der ersten und zweiten Verbindung), und es sei gelungen, ein Gemisch zu erhalten, in dem  $X$  und  $Y$  durch die Zahlen  $x$  und  $y$  ersetzt sind. Es sei  $y > Y$ ,  $x < X$ , so daß die Bereicherung sich auf den zweiten Bestandteil des Gemisches von Isotopen oder von isotopen Verbindungen bezieht. In diesem Falle setzt Rayleigh als Maß der Bereicherung die Größe

$$r = \frac{y}{x} : \frac{Y}{X} = \frac{yX}{xY} \dots \dots \dots (33)$$

Offenbar ist  $r > 1$ . Es mögen  $m_1$  und  $m_2$  die Atom- oder Molekulargewichte der beiden Isotopen oder der beiden isotopen Verbindungen bezeichnen;  $M$  sei das mittlere Atom- oder Molekulargewicht des gemischten Elementes oder der Verbindung. Es fragt sich nun: welchen Wert  $M'$  nimmt die Größe  $M$  an, wenn eine durch die Formel (33) ausgedrückte Bereicherung stattgefunden hat? M. Curie gibt ohne Ableitung folgende Formel

$$M' - M = \Delta M = (m_2 - m_1) (r - 1) \frac{XY}{X + rY} \dots \dots (34)$$

Diese Formel kann folgendermaßen abgeleitet werden. Da ein Gramm-Atom oder ein Gramm-Molekül eines beliebigen Stoffes ein und dieselbe Zahl von Atomen oder Molekülen enthält, so ist es klar, daß

$$\left. \begin{aligned} M &= X m_1 + Y m_2 \\ M' &= x m_1 + y m_2 \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (35)$$

wird, wo

$$\left. \begin{aligned} X + Y &= 1 \\ x + y &= 1 \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (35a)$$

ist, wobei wir annehmen, es sei

$$y > Y, \quad x < X \dots \dots \dots (35b)$$

Aus (35 a) folgt

$$X - x = y - Y \dots \dots \dots (35 c)$$

(35) ergibt

$$\Delta M = M' - M = (x - X) m_1 + (y - Y) m_2,$$

d. h., siehe (35 c),

$$\Delta M = M' - M = (m_2 - m_1)(y - Y) \dots \dots \dots (35 d)$$

(33) und (35 c) liefern

$$r = \frac{yX}{(1 - y)Y}.$$

Daraus wird

$$y = \frac{rY}{X + rY}$$

und

$$y - Y = \frac{rY - XY - rY^2}{X + rY} = \frac{rY(1 - Y) - XY}{X + rY}.$$

Oder es ist, siehe (35 a),

$$y - Y = \frac{rYX - XY}{X + rY} = (r - 1) \frac{XY}{X + rY} \dots \dots \dots (35 e)$$

Setzt man diesen Ausdruck in (35 d) ein, so erhält man die Formel (34). Die Bereicherung hat eine Änderung  $\Delta D$  der Dichte  $D$  des gemischten Elementes oder der Verbindung im Gefolge. In der Annahme, es sei bei den Isotopen oder isotopen Verbindungen das Molekularvolumen das gleiche, haben wir offenbar

$$\frac{\Delta D}{D} = \frac{\Delta M}{M} \dots \dots \dots (36)$$

wo  $\Delta M$  durch die Formel (34) bestimmt wird. Ist die Zahl der Isotopen oder der isotopen Verbindungen größer als zwei, so wird die Sache komplizierter, so z. B. für  $Cl_2$ , das ein Gemisch von drei Molekülen  $Cl_{35}^2$ ,  $Cl_{35}Cl_{37}$  und  $Cl_{37}^2$  darstellt. R. Mulliken und W. D. Harkins haben (1922) allgemeinere Formeln für eine beliebige Zahl von Isotopen gegeben.

Um eine Trennung, vielmehr eine Bereicherung der Isotopengemenge zu erreichen, ist eine große Zahl von Methoden erprobt worden; alle beruhen sie auf solchen Erscheinungen, deren Verlauf von der Masse der Atome oder Moleküle abhängt. Wie wir sehen werden, sind die bis jetzt erzielten Resultate nur sehr gering; d. h. es ist nicht gelungen, eine solche Bereicherung herbeizuführen, bei der die Größe  $r - 1$ , siehe (33), einen bedeutenden Wert erlangt hätte. Eine Übersicht der Methoden findet man in verschiedenen Schriften, z. B. in der Abhandlung von R. Mulliken und W. D. Harkins (1922). Diese Methoden haben einen rein physikalischen Charakter. Doch ist wiederholt die Frage auf-

geworfen worden, ob es möglich sei, chemische Methoden zur Anwendung zu bringen. So hat z. B. J. J. Thomson (1921) den Vorschlag gemacht, den Umstand auszunutzen, daß die Geschwindigkeit der translatorischen Bewegung der Moleküle bei solchen Isotopen oder isotopen Verbindungen größer ausfällt, deren Masse geringer ist; seiner Meinung nach kann dies auf die Geschwindigkeit einiger chemischer Reaktionen von Einfluß sein. Läßt man z. B. einen Strom HCl über eine alkalische Lösung streichen, so müssen die leichteren Teilchen stärker absorbiert werden, und dadurch wird das nicht absorbierte Gas an dem Isotop  $\text{HCl}_{37}$  reicher. Jedoch hat der Versuch keine wahrnehmbaren Resultate ergeben, und gleiches gilt von den Reaktionen des Chlors mit Ammoniak oder Silber. Es sei bemerkt, daß es bis jetzt auch bei radioaktiven Elementen nicht gelungen ist, auch nur eine Bereicherung eines Gemisches von zwei Isotopen herbeizuführen. Dillon, Clarke und Hinchy (1922) behaupteten, es sei ihnen gelungen, in einem Gemisch von Bleiisotopen eine derartige Bereicherung zu erzielen. Doch zeigten spätere Untersuchungen von H. Brennen (1925), die nach derselben chemischen Methode ausgeführt wurden, wobei aber eine sehr genaue Methode der Bestimmung der Atomgewichte von Th. W. Richards zur Anwendung kam, daß keinerlei Bereicherung stattfindet. F. A. Lindemann (1919, 1921) gab eine Theorie der Trennung von Isotopen auf chemischem Wege. Er kommt zu dem Resultat, daß eine solche Trennung im Prinzip möglich sein muß. Doch zeigen seine Formeln, daß die mögliche Bereicherung, die auf chemischem Wege erzielt werden kann, verschwindend klein, praktisch gleich Null sein muß, wenn erstens die chemische Konstante (Kap. 13, § 4) durch eine Formel von der Gestalt  $\frac{3}{2} \lg M + \text{const}$  ausgedrückt wird, was auch der Fall ist, siehe (29) in Kap. 13, § 4; zweitens, wenn es eine Nullenergie (Kap. 2, § 2) gibt, was sehr wahrscheinlich ist.

Wir gehen zu den rein physikalischen Methoden der Bereicherung von Isotopengemengen über; zuerst erwähnen wir verschiedene Methoden, die, wie man meinen sollte, einen gewissen Erfolg versprochen; sie haben keinerlei merkliche Resultate ergeben.

I. Die Umkristallisierung. Eine mehrfache, sogenannte fraktionierte Kristallisierung gibt die Möglichkeit, Stoffe, die ihren Eigenschaften nach sich voneinander nur wenig unterscheiden, aber nicht ganz die gleiche Löslichkeit besitzen, voneinander zu trennen. So unterscheiden sich z. B. die Löslichkeiten der salpetersauren Salze von Lanthan und Neodimium nur um etwa 2 bis 3 Promille. Und dennoch genügen 2000 Kristallisierungen, um diese beiden Salze vollkommen zu trennen. P. L. Robinson und H. V. A. Briscoe (1925) versuchten auf diese Weise die zwei isotopen Verbindungen  $\text{NH}_4\text{Br}^{79}$  und  $\text{NH}_4\text{Br}^{81}$  zu trennen. Die Vorzüge dieses Salzes bestehen darin, daß erstens sich in

dem gemengten Salz  $\text{NH}_4\text{Br}$  beide Abarten in fast gleichen Mengen befinden, denn das mittlere Atomgewicht des Broms, 79,91, unterscheidet sich nur wenig von 80, d. h. vom arithmetischen Mittel der Atomgewichte 79 und 81 der Bromisotopen; zweitens besitzen die übrigen Elemente, die zum Bestand dieses Salzes (N und H) gehören, keine Isotopen, und ihr Gewicht beträgt nur 22 Proz. des Gewichtes des Salzes; drittens unterscheiden sich die Atomgewichte der Isotopen um 2,2 Proz. Endlich ist es sehr wichtig, daß das Atomgewicht des Broms mit sehr großer Genauigkeit bestimmt werden kann. Die genannten Forscher haben 2700 Kristallisierungen vorgenommen; die mittleren Atomgewichte des Broms betragen bei den äußersten Portionen  $79,914 \pm 0,009$  und  $79,914 \pm 0,010$ , waren also einander völlig gleich. Es sei bemerkt, daß eine Bereicherung um 1 Proz. eine Veränderung des mittleren Atomgewichts um 0,02 herbeigeführt hätte; zweifellos haben also die 2700 Kristallisierungen keine Bereicherung um 1 Proz. hervorgerufen.

II. Die Zentrifugalkraft. Unterwirft man ein Gemenge von Gasen oder Flüssigkeiten der Zentrifugalkraft, so entfernen sich die schwereren Teilchen weiter von der Rotationsachse als die leichteren. Dies besagt, daß in weiterer Entfernung von der Achse das Gemenge sich mit schwereren, an der Achse selbst mit leichteren Teilchen bereichert. Für ein Gas, das sich in einer Röhre befindet, die um eine, durch ihre Mitte gehende, zu ihr senkrechte Achse rotiert, läßt sich die erhaltene Bereicherung berechnen. Es bedeute  $\omega$  die Winkelgeschwindigkeit der Rotation,  $\rho$  die Entfernung eines beliebigen Querschnittes der Röhre von der Rotationsachse,  $v$  die lineare Geschwindigkeit dieser Schicht, so daß  $v = \rho \omega$  ist;  $M$  sei das mittlere Atomgewicht,  $p$  der Gasdruck;  $\delta$  die Dichte des Gases, die während der Rotation eine Funktion von  $\rho$  ist;  $R$  die Gaskonstante,  $T$  die absolute Temperatur. Es ist der Druck  $p = RT\delta : M$ . Die Gleichgewichtsbedingung zwischen dem Druckgradienten und der Zentrifugalkraft ergibt

$$\frac{d\delta}{\delta} = - \frac{M v^2 d\rho}{RT \rho} = \frac{M \omega^2}{RT} \rho d\rho \dots \dots \dots (37)$$

Integriert man von  $\rho = 0$  bis zum größten  $\rho = \rho_1$ , so erhält man

$$\lg \frac{\delta_1}{\delta_0} = - \frac{M \omega^2}{2 RT} \rho_1^2,$$

wo  $\delta_1$  und  $\rho_1$  sich auf die Enden,  $\delta_0$  auf die Mitte der Röhre beziehen. Setzt man  $\rho_1 \omega = v_1$  (Geschwindigkeit der Enden der Röhre), so hat man

$$\delta = \delta_0 e^{-\frac{M v_1^2}{2 RT}} \dots \dots \dots (37 a)$$



Es sei  $K_0$  das Mengenverhältnis der beiden Isotopen in der Mitte,  $K_1$  am Ende der Röhre. In diesem Falle beträgt die Bereicherung

$$r = \frac{K_1}{K_0} = e^{-\frac{(m_2 - m_1)v_1^2}{2RT}} \dots \dots \dots (38)$$

wo  $m_2 > m_1$  ist. M. Curie gab eine graphische Methode zur Bestimmung der Konzentration in der Mitte und an den Enden der Röhre. Bei einer Geschwindigkeit  $v_1 = 10^5$  cm/sec und bei Zimmertemperatur muß man für Neon eine Veränderung des mittleren Atomgewichtes um 0,07, für NCl um 0,14 erwarten. Das Gleichgewicht muß sehr bald eintreten, doch würde die Trennung der beiden Gasportionen während der Rotation Schwierigkeiten bieten. Versuche sind nicht ausgeführt worden.

Auf ein flüssiges Gemisch von Isotopen läßt sich obige Ableitung nicht anwenden, doch bleibt die Formel (38) in Kraft, denn man kann sie ableiten, indem man die Verteilung der Teilchen in verschiedenen Abständen von der Rotationsachse nach der statistischen Methode berechnet. Hier entsteht jedoch eine andere Schwierigkeit, weil die Bewegung der schwereren Teilchen nach der Peripherie nur sehr langsam vor sich gehen wird; die Theorie zeigt, daß dazu mehrere Tage erforderlich sind. Versuche sind von Joly und Poole mit geschmolzenem gewöhnlichen Blei ausgeführt worden. Jedoch haben sie keine positiven Resultate erzielt.

III. Der Einfluß der Schwerkraft. Je weiter man sich von der Erdoberfläche entfernt, desto mehr müssen sich in der Luft enthaltene Isotopengemenge an ihren leichteren Bestandteilen bereichern. Dies gilt für Neon, das in großer Höhe mehr  $Ne_{22}$  enthalten muß als auf der Erdoberfläche. Die hypsometrische Formel ergibt, analog (38),

$$n = \frac{K_1}{K_0} = -\frac{gh}{RT}(m_1 - m_2) \dots \dots \dots (39)$$

wo  $K_1$  sich auf die Höhe  $h$  über dem Niveau, wo das Verhältnis der Isotopen gleich  $K_0$  ist, bezieht. Jedoch gilt diese Formel nur für den Fall, wo keine Konvektion vorhanden ist, d. h. keine Durchmischung, die aber infolge der Winde bis zu beträchtlichen Höhen stattfindet. Würde es keine Konvektion geben, so würde das Neon in einer Höhe von 10 km nicht 9 Proz., sondern nur 8 Proz.  $Ne_{22}$  enthalten; in 30 km Höhe würde das mittlere Atomgewicht des Neons 20,15 statt 20,2 betragen. Im Ozean muß das Kochsalz in großer Tiefe an der Isotopenverbindung  $NaCl_{37}$  bereichert sein; das mittlere Atomgewicht des Chlors, das man aus einem in 10 km Tiefe gewonnenen Salz erhält, muß 35,6 statt 35,46 betragen. Auch in diesem Falle muß eine Vermischung (Meeresströmungen) den Grad der Bereicherung vermindern. Experimentelle Untersuchungen sind nicht gemacht.

IV. Die photochemische Methode. Merton und Hartley (1920) haben folgende Methode vorgeschlagen, die, theoretisch gesprochen, nicht nur eine Bereicherung, sondern auch eine völlige Trennung der Chlorisotopen ergeben muß. In Kap. 13, § 3 haben wir gesehen, daß unter Einwirkung von Licht auf ein Gemenge von Chlor und Wasserstoff eine Verbindung der Atome erfolgt, wobei  $\text{HCl}$  entsteht. Der Prozeß beginnt damit, daß ein Lichtquantum eine Erregung des Chloratoms hervorruft. Doch ist für die Erregung des  $\text{Cl}_{35}$  ein anderes Quantum erforderlich als zur Erregung des  $\text{Cl}_{37}$ , was sich auch in den von uns in § 5 besprochenen Spektraluntersuchungen bestätigt. Diesen Quanten entsprechen (in der Sprache der Wellentheorie) verschiedene Wellenlängen, die wir mit  $\lambda_{35}$  und  $\lambda_{37}$  bezeichnen. Wenn wir das Gemenge von Chlor und Wasserstoff nur mit Strahlen  $\lambda_{35}$  oder nur mit Strahlen  $\lambda_{37}$  beeinflussen, so müssen wir reines  $\text{HCl}_{35}$  oder reines  $\text{HCl}_{37}$  erhalten. Gewöhnliches Chlor enthält etwa dreimal soviel  $\text{Cl}_{35}$  als  $\text{Cl}_{37}$ . Daher müssen in ihm die Strahlen  $\lambda_{35}$  bedeutend stärker absorbiert werden als die Strahlen  $\lambda_{37}$ . Läßt man Strahlen durch das Chlor hindurchgehen, so muß man im durchgegangenen Bündel nur Strahlen  $\lambda_{37}$  erhalten, während die Strahlen  $\lambda_{35}$  absorbiert werden (andere, nicht mitwirkende Strahlen lassen wir außer acht). Läßt man die durch das Chlor hindurchgegangenen Strahlen darauf durch ein Gemenge von Chlor und Wasserstoff gehen, so werden sie nur auf  $\text{Cl}_{37}$  einwirken, so daß reines  $\text{HCl}_{37}$  entsteht. Aus letzterem kann man reines  $\text{Cl}_{37}$  gewinnen, und dieses dient als Filter zur Erhaltung von reinem  $\text{Cl}_{35}$  und dieses wiederum als ein stärkerer Filter zur Gewinnung von reinem  $\text{HCl}_{37}$ . Die in dieser Richtung ausgeführten Versuche ergaben keine positiven Resultate.

Das hier dargelegte Schema kann nicht überzeugend wirken. Es ist nicht in Betracht gezogen, daß einfaches Chlor aus dreierlei Art von Molekeln besteht, wobei der Einfluß des Lichtes auf die Molekeln  $\text{Cl}_{35}\text{Cl}_{37}$  unklar bleibt; man überzeugt sich jedoch leicht, daß die Zahl dieser Teilchen die Hälfte aller vorhandenen ausmachen kann, denn es ist  $\text{Cl}_{35} : \text{Cl}_{37} = 3$ ; in diesem Falle fehlt das  $\text{Cl}_{37}^2$ . Allgemein gesprochen muß die Zahl  $p$  der  $\text{Cl}_{35}^2$ -Molekeln zwischen  $\frac{1}{2}N$  und  $\frac{3}{4}N$  liegen, wo  $N$  die Gesamtzahl aller Molekeln bedeutet; die Zahl  $q$  der  $\text{Cl}_{37}^2$ -Molekeln liegt zwischen 0 und  $\frac{1}{4}N$ , und die Zahl  $r$  der  $\text{Cl}_{35}\text{Cl}_{37}$ -Molekeln zwischen 0 und  $\frac{1}{2}N$ . Alles dies folgt aus den Gleichungen

$$p + q + r = N; \quad \frac{2p + r}{r + 2q} = 3 \dots \dots \dots (40)$$

Wäre uns etwas über den Stabilitätsgrad der drei Arten von Molekeln und damit auch etwas über die Wahrscheinlichkeit ihres Entstehens bekannt, so könnte man die Zahlen  $p$ ,  $q$  und  $r$  nach den Methoden der statistischen Physik bestimmen. Ist die Existenz von  $\text{Cl}_{35}\text{Cl}_{37}$ -Molekeln

ausgeschlossen, so fällt unser Einwand fort, doch, wie gesagt, können sie die Hälfte aller Molekeln ausmachen. Es muß beigefügt werden, daß es nicht leicht ist, die Grundvorstellungen von Merton und Hartley mit dem Entstehungsschema des HCl, wie es in Kap. 13, § 3 durch die Formeln (15 a) und (15 b) gegeben ist, in Einklang zu bringen.

V. Die Geschwindigkeit der Ionen bei der Elektrolyse. F. A. Lindemann (1921) hat gezeigt, daß die Geschwindigkeit der Ionen (Bd. IV, 2, zweite Auflage) bei der Elektrolyse für die Isotopen verschieden sein muß. Ohne uns bei der Ableitung aufzuhalten, bringen wir seine Endformel:

$$\frac{1}{v} \frac{dv}{dM} = \frac{1}{2M} \frac{2M - m}{2M + m} \cdot \dots \dots \dots (41)$$

Hier ist  $m$  die Molekülmasse des Lösungsmittels,  $M$  die Masse des Ions,  $v$  die Bewegungsgeschwindigkeit des Ions bei der Elektrolyse. Der linke Teil bedeutet die relative Größe der Änderung der Geschwindigkeit des Ions bei einer Änderung der Masse des letzteren um die Einheit. Für Lithium, bei dem die Massen der Isotopen 6 und 7 betragen, erhält man im Wasser ( $m = 18$ ) eine Differenz zwischen den Geschwindigkeiten von 1,24 Proz.; für Chlor (35 und 37) beträgt sie 1,7 Proz. Erfolgt die Elektrolyse in Gelatine, so müssen sich am Ende der Säule die Teilchen nur eines der Isotope ansammeln. Der Einfluß der Hydratation sowie der Assoziation der Moleküle ist nicht berücksichtigt. J. Kendall und J. F. White (1924) gelang es, auf dem Wege der Elektrolyse solche Ionen voneinander zu trennen, deren Beweglichkeiten nur um etwa 1 Proz. differieren, nämlich  $\text{Cl}^-$  und  $\text{J}^-$ . Unter Bezugnahme auf die Ableitungen von F. A. Lindemann hoffen sie, auf demselben Wege die Ionen von  $\text{Cl}_{35}$  und  $\text{Cl}_{37}$  zu trennen; Versuche sind noch nicht ausgeführt worden. Im Jahre 1925 erschien eine umfangreiche theoretische und experimentelle Arbeit von J. E. G. Pulley, die die ganze Frage nach der Trennung der Isotopen auf Grund der ungleichen Geschwindigkeit ihrer Ionen bei Elektrolyse erschöpfend löst. Vor allem entwickelt J. E. G. Pulley die Theorie dieser Erscheinung, und zwar vollständiger als F. A. Lindemann. Diese Theorie führt eine Größe  $\varepsilon$  ein, die sie als Wiederherstellungskoeffizient (restitution) bezeichnet, und die alle Werte zwischen 0 und 1 annehmen kann. Im Endresultat erhält man zwei verschiedene Formeln, von denen die erste sich auf den Fall  $M > m$ , die zweite auf den Fall  $M < m$  bezieht (bei  $M = m$  ergeben sie keine gleichen Resultate!). Auf Grund dieser Formeln berechnet die Autorin, daß in Abhängigkeit von dem Zahlenwert der Größe  $\varepsilon$  für den Fall von Chlorionen in Wasser die Differenz zwischen den Geschwindigkeiten der Isotopen 0,3 bis 0,7 Proz. betragen muß, also bedeutend weniger als die von F. A. Lindemann angegebene Zahl 1,7 Proz. Nimmt man an, daß die Wassermoleküle nach der Formel  $(\text{H}_2\text{O})_2$  polymerisiert sind, so daß  $m = 36$  ist, so beträgt die

Differenz zwischen den Geschwindigkeiten 0,5 bis 1 Proz.; nimmt man außerdem noch an, die Ionen seien hydratisiert ( $m = 36$ ,  $M = 35 + 36$  und  $37 + 36$ ), so sinkt die Differenz bis 0,2 bis 0,4 Proz. Für den Fall des Magniums in Wasser ( $m = 18$ ,  $M = 24, 25, 26$ ) muß die Differenz 0,6 Proz. betragen; ist das Wasser polymerisiert ( $m = 36$ ) und sind die Ionen mit einem  $H_2O$ -Teilchen ( $M = 42, 43, 44$ ) verbunden, so ist die Differenz gleich 0,4 Proz.

Sehr sorgfältig durchgeführte Versuche mit Chlor- und Magniumionen ergaben nicht die geringste Spur einer Bereicherung.

VI. Der elastische Stoß der Elektronen. F. Skaupy bemerkte, daß, wenn man durch eine lange Röhre, die ein Gemisch von zwei trägen Gasen enthält, konstanten Strom hindurchschickt, diese Gase sich ziemlich rasch voneinander trennen, wobei sich das eine an der Anode, das andere an der Kathode ansammelt. Die Ursache dieser Erscheinung erblickt er in den verschiedenen Ionisationspotentialen der beiden Gase. In einer zweiten Arbeit (1917) hat er eine andere mögliche Ursache angegeben, und zwar die ungleiche Leichtigkeit, mit der die neutralen Atome der verschiedenen Gase negative Molionen bilden. In einer dritten Arbeit (1920) beachtet er die Rolle, die in dieser Erscheinung die nicht-elastischen Stöße der Elektronen (Kap. 9) spielen können. Wir brauchen uns nicht bei den Einzelheiten dieser Erklärung aufzuhalten. Uns interessiert nur der Hinweis des Autors, daß man hoffen kann, auf diese Weise eine Trennung der Isotopen der trägen Gase zu erzielen. Eine solche Trennung wird wohl kaum stattfinden, wenn die Ursache der Erscheinung in der Ungleichheit der Ionisationspotentiale liegt, obwohl auch in diesem Falle die verschiedene Geschwindigkeit der Diffusion der positiven Ionen eine gewisse Bereicherung hervorrufen könnte. Doch spielt bei dem nicht-elastischen Stoß der Elektronen die Hauptrolle die Masse der Atome, und daher scheint die Trennung der Isotopen oder wenigstens eine Bereicherung wohl möglich zu sein. Versuche sind, wie es scheint, nicht gemacht worden.

VII. Die thermische Diffusion. Enskog (1911) und Chapman (1916) haben theoretisch gezeigt, daß, wenn man in einer langen horizontalen Röhre, deren Enden bei verschiedenen Temperaturen gehalten werden, ein Gemisch von zwei Gasen unterbringt, eine innere Diffusion erfolgt, als deren Resultat das Gemisch am kalten Ende um den schwereren Bestandteil, am warmen Ende um den leichteren bereichert erscheint. Chapman und Dootson (1917) bewiesen die Richtigkeit dieser theoretischen Ableitung an einem Gemisch von  $CO_2$  und  $H_2$ ; auch die Versuche von Ibbs (1921) brachten eine Bestätigung. Chapman (1919) schlug vor, diese Methode zur Bereicherung von Isotopengemengen zu verwenden. Wir bringen seine Formel. Es mögen bedeuten:  $v_1$  und  $v_2$  die Volumina

der Bestandteile pro Volumeneinheit des Gemenges beim Druck des letzteren, so daß  $v_1 + v_2 = 1$  wird;  $m_1$  und  $m_2$  die Atomgewichte dieser Teile, wobei  $m_2 > m_1$  ist;  $T_1$  und  $T_2$  die Temperaturen an den Enden der Röhre;  $v'_1$  und  $v'_2$  die Volumina nach der Diffusion. In diesem Falle wird bei einer geringen Differenz  $m_2 - m_1$  die erreichbare Bereicherung annähernd durch die Formel

$$v_1 - v'_1 = v'_2 - v_2 = \frac{17}{3} \frac{m_2 - m_1}{m_2 + m_1} \frac{v_1 v_2}{9,15 - 8,25 v_1 v_2} \lg \frac{T_2}{T_1} \quad (42)$$

ausgedrückt.

Chapman berechnet hieraus die Größe der Bereicherung, die man beim Neon erhalten würde, wenn sich in ihm die Isotopen  $\text{Ne}_{20}$  und  $\text{Ne}_{22}$  in gleichen Mengen befänden, was aber der Wirklichkeit nicht entspricht, denn es ist  $\text{Ne} = 20,2$ . In diesem Falle wäre  $m_1 = 20$ ,  $m_2 = 22$ ,  $v_1 = v_2 = \frac{1}{2}$ ; die Temperaturen nimmt er zu  $T_1 = 80^\circ \text{K}$  ( $-193^\circ \text{C}$ ),  $T_2 = 800^\circ \text{K}$  ( $527^\circ \text{C}$ ) und erhält

$$v_1 - v'_1 = v'_2 - v_2 = 0,022 \dots \dots \dots (42 a)$$

Die Bereicherung beträgt 2,2 Proz.; es würde sich am kalten Ende ein Gemisch von 51,1 Proz.  $\text{Ne}_{22}$  und 48,9 Proz.  $\text{Ne}_{20}$  befinden, und am warmen Ende würde dies Verhältnis umgekehrt sein. In Wirklichkeit aber wird die Bereicherung bedeutend kleiner ausfallen, denn im Neon hat  $\text{Ne}_{20}$  ein großes Übergewicht, und wir haben  $v_1 = 9 v_2$ ; daher wird die Bereicherung nur etwa 1,3 Proz. ausmachen.

Die Theorie nimmt an, daß die Teilchen sich wie elastische Kugeln verhalten. R. L. Mulliken (1922) hat gleichfalls eine Theorie dieser Methode entwickelt. Versuche sind nicht ausgeführt.

VIII. Die Methode der positiv geladenen Teilchen. Wir haben in § 3 die von F. W. Aston und A. J. Dempster angewandten Methoden der Analyse der Ströme von positiv geladenen Atomen oder Molekülen kennengelernt. Es erscheint vollkommen natürlich, diese Methoden zur Zerlegung eines Gemisches von Isotopen in die Bestandteile zu verwenden. Bei beiden Methoden erfolgt die Zerlegung so, daß die Teilchen, die ungleiche Massen besitzen, sich auf verschiedenen Bahnen bewegen. Bei der Astonschen Methode treffen sie auf verschiedene Punkte einer photographischen Platte, bei der Methode von Dempster gelangt nur ein Bestandteil des Gemisches durch einen engen Spalt in die elektrometrische Kammer, wenn die Potentialdifferenz auf dem Wege der Teilchen einen der Masse dieser Teilchen entsprechenden Wert besitzt. Der Vorzug dieser Methode würde darin liegen, daß sie sofort eine vollkommene Trennung der Isotopen ergeben würde. Aston sagt, daß man mit Hilfe seines Apparates in 100 Sek. 0,1 cmm  $\text{Ne}_{20}$  und 0,01 cmm  $\text{Ne}_{22}$  erhalten kann; doch glaubt er, daß das Einfangen des Gases auf sehr große Schwierigkeiten stoßen wird. M. Curie zeigt, daß die Lage eine

andere wäre, wenn man es mit einem Stoff zu tun hätte, der sich leichter als Neon verdichtet, oder chemische Affinität besitzt oder schließlich leicht absorbiert wird, wie z. B. Quecksilber durch Gold. Sie glaubt, daß man die Hoffnung, in dieser Richtung Erfolge zu erzielen, nicht aufzugeben braucht.

Wir haben im ganzen acht Methoden der Trennung von Isotopen, oder wenigstens der Bereicherung ihrer Gemenge, betrachtet. Alle erscheinen sie vom theoretischen Standpunkt aus als richtig, und man sollte glauben, daß sie wahrnehmbare Resultate ergeben. Jedoch hat keine einzige von diesen acht Methoden eine merkliche Bereicherung der Isotopengemische gezeitigt. Einige sind sogar bis jetzt noch nicht erprobt worden, und zwar hauptsächlich wegen der experimentellen Schwierigkeiten, die mit ihnen verknüpft sind.

**§ 7. Die Trennung der nicht-radioaktiven Isotopen durch Diffusion und Verdampfung.** Wir wenden uns zu den zwei Methoden, die, wenn auch nicht große, doch immerhin wahrnehmbare Resultate in bezug auf die Bereicherung der Isotopengemische oder Isotopenverbindungen ergeben haben.

IX. Die Diffusionsmethode. Es ist bereits in § 1 von den Versuchen von F. W. Aston die Rede gewesen; er hat eine Bereicherung des Neons durch mehrfache Diffusion erzielt, wobei er zwei Portionen Neon gewann, deren Dichten 20,15 und 20,28 ( $O = 16$ ) statt 20,2 betragen. Das Resultat steht außer Zweifel, ist aber doch recht unbedeutend; die Bereicherung übersteigt nicht 0,4 Proz. In § 6 war die Theorie von Rayleigh bezüglich der Bereicherung eines Gemisches von zwei Stoffen erwähnt. Die Anwendung dieser Theorie auf den Fall der Diffusion eines Gemisches beruht auf dem Gesetz (Bd. I), nach welchem die Geschwindigkeit der Diffusion der Quadratwurzel aus der Gasdichte umgekehrt proportional ist; für den Fall eines Gemenges von Isotopen oder isotonen Verbindungen ist es einfacher, an Stelle der Dichten die Atom- oder Molekulargewichte  $m_1$  und  $m_2$  einzuführen. Die Theorie führt zu folgender Formel:

$$r = \sqrt[k]{\frac{V}{v}}; \quad k = \frac{m_2 + m_1}{m_2 - m_1} \dots \dots \dots (43)$$

Hier ist  $r$  die Bereicherung im Rest des Gemenges nach der Diffusion eines gewissen Teiles;  $V$  ist das Anfangs-,  $v$  das Endvolumen nach der Diffusion. Für Neon ist  $k = 21$ , für HCl  $k = 37$ . Daraus folgt, daß die Bereicherung äußerst langsam vor sich gehen muß, und daß es einer enormen Arbeit bedarf, um einigermaßen merkliche Resultate zu erzielen. Wir erwähnen zuerst zwei Arbeiten, die sich nicht auf  $Cl_2$  oder HCl beziehen. O. Stern und M. Vollmer (1919) untersuchten den Wasser-

stoff in der Hoffnung, eine Erklärung für sein abweichendes Atomgewicht zu finden. Sie ließen einige hundert Liter Wasserstoff durch eine poröse Tonröhre gehen, die von Wasserdämpfen umgeben war; letztere diffundierten in das Innere der Röhre, vermischten das nicht durchgegangene Gas und verhinderten damit seine Bereicherung am schwereren Bestandteil an der inneren Oberfläche der Röhre, was offenbar einer weiteren Bereicherung hinderlich wäre. Vorversuche mit einem Gemisch aus  $O_2$  und  $H_2$  ergaben gute Resultate. Bei den Versuchen mit reinem Wasserstoff verbrannten sie das durch die Röhre gegangene Gas und bestimmten die Dichte des Wassers, das sich bildete. Sie unterschied sich nicht von der normalen Dichte des Wassers um  $6 \cdot 10^{-5}$  Proz., während die Differenz  $4,2 \cdot 10^{-2}$  Proz. betragen müßte, wenn der Wasserstoff ein Gemisch von zwei Isotopen wäre. Ein ebenso negatives Resultat lieferten Versuche mit Sauerstoff. Eine Änderung in der Anordnung der Diffusionsmethode zur Trennung der Gemische hat G. Hertz in Vorschlag gebracht; da aber diese Methode zur Trennung von Isotopen nicht angewandt wurde, halten wir uns bei ihr nicht weiter auf. E. Kohlweiler (1920) ließ Joddämpfe durch eine Reihe von porösen Platten hindurchgehen; er kam zu dem Resultat, daß Jod (126,92) aus drei Isotopen besteht, was den Versuchen von Aston (siehe § 4), der nur einen Stoff mit einem Atomgewicht von 127 fand, widerspricht. Jedoch hat Kohlweiler (1922) etwas später eine sorgfältige Arbeit mit Diffusion von Joddämpfen durch 131 poröse Platten ausgeführt, wobei er verschiedene Portionen des durchgegangenen Gases untersuchte. Für gewöhnliches Jod fand er als Mittel aus 17 Bestimmungen ein mittleres Atomgewicht von 126,93 mit maximalen Abweichungen von  $+0,073$  Proz. und  $-0,079$  Proz., was mit der allgemein angenommenen Zahl 126,92 gut übereinstimmt. Für die Anfangsfraktion (die leichteste) fand E. Kohlweiler bei Diffusion als Mittel aus 7 Bestimmungen ein Atomgewicht von 126,07, für die letzten Portionen (14 Bestimmungen) im Mittel 127,18 und für die beiden äußeren im Mittel 127,73. Daraus kann man schließen, daß gewöhnliches Jod außer dem Isotop 127 zum mindesten noch ein leichteres und ein schwereres besitzt.

Wir gehen über zu den ausgezeichneten Arbeiten von W. D. Harkins und seinen Mitarbeitern (A. Hayes, Broekers, T. H. Liggett) über die Diffusion von HCl. Die ersten Versuche hat er bereits 1916 begonnen. Seine Methode bestand in folgendem: gasförmiges HCl, aus einer Lösung ausgeschieden und sorgfältig getrocknet, geht nacheinander durch die Wandungen von fünf porösen Röhren, wonach es von einem Luftstrom mitgerissen wird. Es dient darauf zur Herstellung von NaCl, das sorgfältig gereinigt wird; darauf bestimmt man das Atomgewicht des in ihm enthaltenen Chlors. Im Jahre 1920 berichtete Harkins, daß durch seinen Apparat 19 000 Liter HCl hindurchgegangen seien und 1921 ver-

öffentliche er Zahlendaten, aus denen zu ersehen ist, daß er das Atomgewicht des Chlors zu 35,515 erhalten hat, was einer Veränderung des Atomgewichtes um die Größe 0,055 entspricht. Diese Veränderung fand er in 5 g Chlor, die vielfach durch die porösen Röhren hindurchgegangen waren. Ferner bestimmte W. D. Harkins die Veränderung des Atomgewichtes des Chlors aus der Dichte der Lösungen des HCl in Wasser. Er erhielt im Jahre 1922 9 g Chlor mit dem Atomgewicht 35,498 und 90 g mit dem Atomgewicht 35,494. Außerdem gewann er je mehrere Kilogramm Chlor, dessen Atomgewicht bedeutend größer und kleiner war als das normale 35,460. In derselben Abhandlung von 1922 bringt W. D. Harkins eine interessante Tabelle, die auf Grund der Theorie von Rayleigh berechnet war. Sie zeigt, welche Erhöhung des mittleren Atomgewichtes des Chlors in HCl oder des Neons man erreichen kann, wenn man  $n$  Gramm des Stoffes einer Bearbeitung unterwirft, wobei 1 Gramm Stoff mit einem veränderten Atomgewicht erhalten wird.

$n$ g	1 g HCl	1 g Ne	$n$ g	1 g HCl	1 g Ne
10	0,021	0,020	$10^5$	0,116	0,120
$10^2$	0,044	0,042	$10^6$	0,142	0,151
$10^3$	0,067	0,065	$10^7$	0,169	0,182
$10^4$	0,091	0,091			

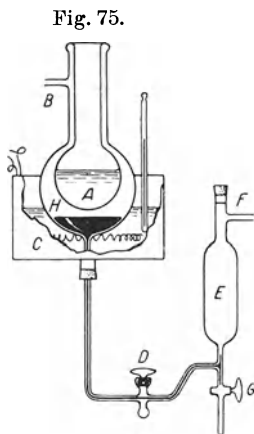
Man muß z. B.  $10^4$  g Neon bearbeiten, um 1 g Ne, dessen Atomgewicht um 0,091 größer ist als das normale 20,20, zu gewinnen. Im Jahre 1924 hat W. D. Harkins eine Übersicht der von ihm und seinen Mitarbeitern ausgeführten Arbeiten gegeben.

Außer der Diffusion wurde auch die Effusion (Bd. I), d. h. das Strömen eines Gases durch kleine Öffnungen, zur Trennung der Isotopen angewandt. Einen solchen Versuch haben Brönsted und Hevesy mit Quecksilber ausgeführt; er ist in der von uns mehrfach erwähnten Übersicht von M. Curie (1923) beschrieben. Die Einrichtung ihrer Apparatur ist folgende. In einer Glaskugel läßt man Quecksilber verdampfen. Vom oberen Teil der Kugel geht eine breite horizontale Röhre aus, von der zuerst eine vertikale Röhre nach unten führt; ihr unteres Ende ist zugelötet und taucht in eine Kältemischung. Der Anfang dieser vertikalen Röhre ist mit einer Platinplatte bedeckt, in der sich 1000 Öffnungen mit einem Durchmesser von 0,15 mm befinden. Weiterhin ist die horizontale Röhre nach unten gebogen und bildet so eine zweite vertikale Röhre, deren unteres Ende gleichfalls zugelötet ist und in dieselbe Kältemischung taucht. Die leichteren Quecksilberisotopen müssen in relativ größerer Menge durch die kleinen Öffnungen hindurchgehen als die schwereren, wenn nur die mittlere Weglänge (Bd. I) der Teilchen im Verhältnis zu den Dimensionen der Öffnungen groß ist; daher muß der Dampf-





fernung zwischen der Quecksilberoberfläche in *H* und der Oberfläche der Kugel *A* beträgt einige Millimeter. Hat sich auf *A* eine Schicht festen Quecksilbers gebildet, so entfernt man das ganze flüssige Quecksilber auf dem Wege *HDG*; darauf entfernt man die flüssige Luft, wodurch das destillierte Quecksilber schmilzt und auf demselben Wege aus dem Gefäß entfernt wird. Dieser Prozeß wird viele Male mit frischen Quecksilberportionen wiederholt, bis mehrere Liter Quecksilber durch den Apparat gegangen sind. Auf diese Weise gewinnt man zwei Quantitäten Quecksilber, von denen die erste an schwereren, die zweite an leichteren Quecksilberisotopen bereichert ist. Darauf wurde diese ganze Manipulation viele Male wieder mit dem ersten Quecksilber vorgenommen, das sich immer mehr an schwereren Isotopen bereichern mußte. Dann wurde auch das zweite, destillierte Quecksilber mehrfachen weiteren Destillationen unterworfen, wodurch eine weitere Bereicherung an leichteren Isotopen erzielt wurde. Nach jeder Destillation wurden die Dichten der gewonnenen zwei Flüssigkeiten bestimmt. In folgender Tabelle sind die Resultate angegeben, und zwar die Dichten der zwei Flüssigkeiten nach einer verschiedenen Zahl von Destillationen, wobei die Dichte des Ausgangsmaterials der Einheit gleichgesetzt ist. Die beiden ersten Rubriken beziehen sich auf das im Gefäß *H* verbliebene Quecksilber; die beiden letzten Rubriken — auf das destillierte Quecksilber. Die Zahlen in der ersten und in der dritten Rubrik bezeichnen die Anzahl der Destillationen.



2	1,000 016	2	0,999 953
4	1,000 024	3	0,999 933
12	1,000 079	4	0,999 911
14	1,000 134	5	0,999 881
18	1,000 230	14	0,999 74

Die Dichte des zurückbleibenden Quecksilbers nimmt, wie erwartet, beständig zu, die Dichte des destillierten nimmt ab. Die höchste erreichte Veränderung der Dichte beträgt etwa  $\frac{1}{4}$  Prom.; die Differenz zwischen den Dichten der letzten Portionen macht 0,05 Proz. aus. W. Jäger und H. v. Steinwehr (1921) erhielten von Hevesy zwei Proben Quecksilber, deren Dichten um 0,03 Proz. differierten. Ihre Messungen bestätigten die Existenz dieser Differenz zwischen den Dichten. Außerdem haben sie die elektrischen Leitfähigkeiten der beiden Proben miteinander verglichen, wobei sich innerhalb der Beobachtungsfehler kein

Unterschied gezeigt hat. Eine gleiche Arbeit mit Quecksilber haben T. H. Laby und W. Mepham (1922) ausgeführt, indem sie Quecksilber in sehr hohem Vakuum destillierten. Die erste Portion des destillierten Quecksilbers besaß eine geringere Dichte als die letzte; die Differenz erwies sich als gleich 0,000 044 bei einem möglichen Fehler von mehreren Einheiten in der siebenten Dezimalstelle. Die Autoren zeigen, daß bereits 1883 Marek, der im Internationalen Bureau der Maße und Gewichte arbeitete, gefunden hat, daß die Dichte des Quecksilbers in gewissem Maße von der Art der Destillation abhängt, und daß noch früher H. Wild (1873) zu demselben Resultat gelangt war. Mit der gleichen Frage befaßten sich W. D. Harkins und R. S. Mulliken vom Jahre 1921 an. Unter anderem haben sie in einer Reihe von Schriften die Theorie der Bereicherung, die man durch Verdampfung eines flüssigen Isotopengemisches sowie auf anderen Wegen erzielen kann, entwickelt. Ferner haben sie nach der Methode von Brönsted und Hevesy Versuche angestellt, wobei sie eine Differenz von 0,027 zwischen den Atomgewichten der äußersten Portionen des bearbeiteten Quecksilbers erzielten, was einer Änderung der Dichte von  $130 \cdot 10^{-6}$  entspricht. Eine Beschreibung des neuen Apparates kann man in den Schriften von W. D. Harkins und S. L. Madorsky (1923) finden; er besteht aus Stahl (der Apparat, dessen sich Harkins und Mulliken bedient haben, war aus Glas) und die Kühlung erfolgt mit Wasser von 0°. Von 2,6 kg Quecksilber erhielt man nach einer Arbeit von 270 Stunden 3,8 g mit dem Atomgewicht 200,652 und 4,4 g mit dem Atomgewicht 200,556. R. S. Mulliken (1923) zeigt, daß man in seinem Apparat, in dem die Destillation mit einer Diffusion durch Filtrierpapier verbunden wird, ein ganzes Jahr ununterbrochener Arbeit benötigt hätte, um aus 50 ccm Quecksilber Proben zu erhalten, deren Atomgewichte um 0,3 Einheiten differieren.

J. N. Brönsted und G. Hevesy haben auch Versuche mit HCl angestellt, wobei der Apparat die in Fig. 75 gezeigte Anordnung besaß. Im Gefäß *H* befand sich eine HCl-Lösung, die auf  $-50^{\circ}$  abgekühlt war; sie verdampfte sehr langsam, so daß sich auf der Kugel *A* ein Gemisch von  $H_2O$  und HCl niederschlug. Bei Verdampfung von einem Liter einer 8,6-normalen Lösung erhielt man je 100 ccm leichteren und schwereren HCl. Die auf zwei Arten bestimmte Differenz zwischen den mittleren Atomgewichten des Chlors erwies sich als gleich 0,024.

A. C. Egerton (1922) destillierte unter Anwendung desselben Prinzips reines Zink in hohem Vakuum ( $Zn = 65,38$ , die Isotopen 64—66—68—70). Die Dichte des destillierten Zinks betrug 0,999 71 und die des zurückgebliebenen 1,000 26, wenn man die ursprüngliche Dichte gleich Eins setzt.

Wir haben in den beiden letzten Paragraphen wohl alles besprochen, was bis jetzt (Anfang 1926) zur „Trennung“ der Isotopen von nicht-radio-

aktiven Elementen, genauer, zur Bereicherung von Isotopengemischen oder Isotopenverbindungen unternommen wurde. Wir haben zehn Methoden betrachtet, von denen nur die beiden letzten zweifellos eine gewisse, wenn auch sehr geringe Bereicherung ergeben haben, obwohl der Aufwand an Arbeit ein enormer war. Von einer Trennung der Isotopen kann vorläufig nicht die Rede sein. Man kann sagen, daß die wenigen Resultate, die man erhielt, nur insofern von Bedeutung sind, als sie von neuem die Existenz der Isotopen bewiesen haben. Zu einer faktischen Trennung der Isotopen der nicht-radioaktiven Elemente wird man einer ganz neuen Methode bedürfen, die vielleicht auf Grund der Entdeckung irgend einer neuen physikalischen Erscheinung aufgebaut sein wird.

### Literatur.

Zu § 1.

- F. W. Aston: *Isotopes*, Arnold, London 1922; deutsche Übersetzung von Hirzel. Leipzig 1923.  
 A. Damiens: *Les Isotopes*. Paris 1923.  
 A. Kamerlingh Onnes und W. Tuyn: Leiden, *Communic.* **160**, 1922; *Verh. Akad. Wetensch. Amsterd.* **31**, 475, 1922.  
 K. Fajans: Radioaktivität, *Sammlung Vieweg*, Heft 45; 4. Aufl. Braunschweig 1922.  
 A. S. Russell und Rossi: *Proc. R. Soc.* **77**, 478, 1912.  
 Neiburger: *Nature* **108**, 180, 1921.  
 F. Soddy: (Bezeichnung „Isotopen“) *The Chemistry of the Radio-Elements*, Part II. London 1913.  
 A. S. Russell: (Verschiebungssatz) *Chem. News* **107**, 49, 1913.  
 K. Fajans: (Verschiebungssatz) *Phys. Zeitschr.* 1913, S. 131, 136; *Ber. d. D. Chem. Ges.* **46**, 422, 1913; *Verh. d. D. Phys. Ges.* 1913, S. 240.  
 F. Soddy: (Verschiebungssatz) *Chem. News* **107**, 97, 1913; *Jahrb. d. Radioakt.* **10**, 188, 1913.

Zu § 2.

- W. Crookes: *Nature* **34**, 423, 1886; *Journ. chem. Soc.* **53**, 487, 1888; **55**, 255, 284, 1889; *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **18**, 72, 1898.  
 A. Butleroff: *Zeitschr. d. Russ. Phys. Chem. Ges.*, *Chem. Abt.* 1882, S. 208; *Ber. d. D. Chem. Ges.* **15**, 1559, 1882; *Bull. soc. chim.* **39**, 263, 1883.  
 P. Schützenberger: *Chem. News* **45**, 50, 1882; *Ber. d. D. Chem. Ges.* **15**, 958, 1882; *Bull. soc. chim.* **39**, 258, 1883.  
 D. Strömholm und T. Sverdberg: *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **61**, 338, 1909; **63**, 197, 1909.  
 Mme Pierre (Marie) Curie: *Journ. de phys.* (6) **4**, 381—412, 1923.  
 Discussion on Isotopes, *Proc. R. Soc. London* **99**, 87—104, 1921.  
 F. W. Aston und R. H. Fowler: *Phil. Mag.* (6) **43**, 514, 1922.  
 F. W. Aston: Große Anzahl von Mitteilungen in „*Nature*“, beginnend mit dem Jahre 1918 bis zum heutigen Tage. *Phil. Mag.* **33**, 707, 1919; **39**, 449, 611, 1920; **40**, 628, 1920; **42**, 140, 385, 436, 1920; **45**, 934, 1923; **47**, 385, 1924; **49**, 1191, 1925; *Proc. Cambr. Phil. Soc.* **19**, 317, 1919.  
 A. J. Dempster: *Phys. Rev.* (2) **11**, 316, 1918; **17**, 427, 1921; **18**, 415, 1921; **19**, 271, 431, 1922; **20**, 631, 1922; **21**, 209, 1923; *Science*, 10. Dez. 1920; 15. April 1921; *Proc. Nat. Acad. of Sc.* **7**, 45, 1921; *Nature* **112**, 7, 1923.

## Zu § 3.

- C. Wendt und Landauer: Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 930, 1920.  
 F. W. Aston: Nature **116**, 208, Nr. 2910 vom 8. August 1925; S. 902, Nr. 2929 vom 19. Dez. 1925.  
 A. J. Dempster: Siehe zu § 2.

## Zu § 4.

- K. Mecke: Naturwissensch. 1923, S. 888.  
 Irène Curie: C. R. **172**, 1025, 1921.  
 G. P. Baxter und L. W. Parsons: Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 507, 1921.  
 G. P. Baxter und F. A. Hilton jun.: ebenda **45**, 694, 1923.  
 G. P. Baxter, Thorraldson und Hoover: Zeitschr. f. anorg. Chem. **70**, 348, 1911; **80**, 201, 1912.  
 A. D. Monroe: Journ. Chem. Soc. **121**, 986, 1922.  
 F. M. Jäger und D. W. Dykstra: Zeitschr. f. anorg. Chem. **143**, 233, 1925; siehe auch Naturwissensch. 1925, S. 728 (Aufsatz von J. Koppel).  
 A. S. Russell: Phil. Mag. (6) **47**, 1121, 1924; **48**, 365, 1924.

## Zu § 5.

- G. Joos: Naturwissensch. 1925, S. 357  
 F. R. Merton: Proc. R. Soc. London **91**, 198, 1915; **96**, 388, 1920; **99**, 87, 1921; **100**, 84, 1921; Nature **104**, 93, 406, 1919.  
 L. Aronberg: Astrophys. Journ. **27**, 96, 1918; Proc. Nat. Acad. Sc. **3**, 710, 1917.  
 Harkins und L. Aronberg: Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 1328, 1920.  
 A. Kratzer: Zeitschr. f. Phys. **3**, 289, 460, 1920.  
 A. Haas: ebenda **4**, 68, 1921.  
 F. W. Loomis: Astrophys. Journ. **52**, 248, 1920; Nature 1920, S. 179 (7. Okt.).  
 L. Grebe und H. Konen: Phys. Zeitschr. 1921, S. 546.  
 R. S. Mulliken: Nature **113**, 423, 489, 820, 1924; Phys. Rev. (2) **23**, 554, 768, 1924; **25**, 119, 239, 887, 1925; **26**, 1, 1925; Nature **116**, 14 1925.  
 W. Jevons: Proc. R. Soc. **89**, 187, 1913; **91**, 120, 1915.  
 R. Frerichs: Zeitschr. f. Phys. **20**, 170, 1923.  
 E. Bengtsson: ebenda **20**, 229, 1923.  
 R. Mecke und R. Frerichs: Naturwissensch. 1924, S. 812.  
 H. Nagaoka: Jap. Journ. of Phys. **2**, 121, 167, 1924; Nature **113**, 459, 532, 1924;  
 J. C. Mc Lennan und D. C. Ainslie: Proc. R. Soc. London **101**, 342, 1922.  
 A. H. Pfund: Proc. Nat. Acad. of Amer. **11**, 53, 1925.

## Zu § 6.

- R. Mulliken und W. D. Harkins: Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 37, 1922 (Übersicht der Methoden).  
 Rayleigh: Phil. Mag. (5) **42**, 493, 1896.  
 Dillon, Clarke und Hinchy: Proc. R. Soc. Dublin **17**, 53, 1922.  
 H. Brennen: C. R. **180**, 282, 1925.  
 J. J. Thomson: Siehe § 2, Diskussion, S. 88, 1921.  
 F. A. Lindemann: Siehe § 2, Diskussion, S. 102, 1921; Phil. Mag. **37**, 523, 1919; **38**, 173, 1919.  
 P. L. Robinson und H. V. A. Briscoe: Journ. Chem. Soc. London **127**, 138, 1925.  
 Joly und Pole: Phil. Mag. (5) **39**, 372, 1920.  
 Merton und Hartley: Nature **105**, 104, 1920.  
 F. A. Lindemann: (Die Geschwindigkeit der Ionen). Siehe § 2, Diskussion, S. 102.  
 J. Kendall und J. F. White: Proc. Nat. Acad. Amer. **10**, 458, 1924.

- J. E. G. Pulley: *Phil. Mag.* (6) **49**, 889, 1925.  
F. Skaupy: *Zeitschr. f. Phys.* **2**, 213, 1920; *Verh. d. D. Phys. Ges.* 1916, S. 230; 1917, S. 264.  
Chapman: *Phil. Trans. London* **217**, 115, 1916; *Phil. Mag.* (6) **34**, 146, 1917; **38**, 182, 1919.  
Enskog: *Phys. Zeitschr.* 1911, S. 538; *Ann. d. Phys.* (4) **38**, 750, 1912.  
Chapman und Dootson: *Phil. Mag.* (4) **34**, 248, 1917.  
Ibbs: *Proc. R. Soc. London* **99**, 385, 1921.  
R. S. Mulliken: *Journ. Amer. Chem. Soc.* **44**, 1033, 1922.

## Zu § 7.

## 1. Diffusion.

- G. Hertz: *Phys. Zeitschr.* 1922, S. 433.  
O. Stern und M. Volmer: *Ann. d. Phys.* (4) **59**, 225, 1919.  
E. Kohlweiler: *Zeitschr. f. phys. Chem.* **95**, 95, 1920; **101**, 218, 1922.  
W. D. Harkins: *Journ. Amer. Chem. Soc.*, Febr. 1916; **42**, 1328, 1920; **43**, 1803, 1921; *Phys. Rev.* (2) **15**, 74, 1920; **19**, 403, 1922; *Nature* **108**, 209, 1921; *Journ. phys. Chem.* **28**, 74, 1924.

## 2. Destillation.

- Groh und G. Hevesy: *Ann. d. Phys.* (4) **63**, 92, 1920.  
J. N. Brönsted und G. Hevesy: (Hg) *Nature* **106**, 144, 1920; **107**, 619, 1921; *Zeitschr. f. phys. Chem.* **99**, 189, 1921; *Phil. Mag.* **43**, 31, 1922.  
W. Jaeger und H. v. Steinwehr: *Zeitschr. f. Phys.* **7**, 111, 1921.  
Th. Laby und W. Mepham: *Nature* **109**, 206, 1922.  
R. S. Mulliken und W. D. Harkins: *Phys. Rev.* (2) **17**, 386, 1921; *Journ. Amer. Chem. Soc.* **44**, 37, 1922; *Nature* **108**, 146, 1921.  
R. S. Mulliken: *Journ. Amer. Chem. Soc.* **44**, 2387, 1922.  
W. D. Harkins und S. L. Madorsky: *Nature* **111**, 148, 1923; *Journ. Amer. Chem. Soc.* **45**, 591, 1923; *Phys. Rev.* (2) **21**, 385, 1923.  
R. S. Mulliken: *Journ. Amer. Chem. Soc.* **45**, 1592, 1923.  
J. N. Brönstedt und G. Hevesy (Cl): *Nature* **107**, 619, 1921.  
A. C. Egerton: *Nature* **110**, 773, 1922.  
A. C. Egerton und W. B. Lee, *Proc. R. Soc. London* **103**, 499, 1923.

## Fünfzehntes Kapitel.

### Die Supraleiter.

**§ 1. Die Entdeckung der Supraleitfähigkeit.** In Bd. III war der § 6 des 11. Kap. der Verflüssigung der Gase gewidmet. Wir sahen, daß es gelungen ist, alle bekannten Gase in den flüssigen Zustand überzuführen, nachdem H. Kamerlingh Onnes am 10. Juli 1908 zum ersten Male flüssiges Helium erhalten hat. Wir erinnern daran, daß die kritische Temperatur des Heliums bei  $5^{\circ}\text{K}$ , d. h. bei  $-268^{\circ}\text{C}$  liegt, der Siedepunkt unter Atmosphärendruck bei  $4^{\circ}\text{K}$  ( $-269^{\circ}\text{C}$ ); bei einem Druck von 3 mm Hg beträgt diese Temperatur  $1,6^{\circ}\text{K}$  ( $-271,5^{\circ}$ ), wenn man annimmt, daß die absolute Nulltemperatur bei  $-273,1^{\circ}\text{C}$  liegt. Es gelang auch, alle Gase in festen Zustand überzuführen, mit Ausnahme des Heliums, das, wie wir sehen werden, sogar bei  $0,9^{\circ}\text{C}$  ( $-272,2^{\circ}\text{C}$ ) unter geringem Druck flüssig bleibt. (1926 ist es gelungen, He unter starkem Druck zur Erstarrung zu bringen.)

In Bd. III war nur wenig über das Laboratorium der niedrigen Temperaturen oder das kryogene Institut von H. Kamerlingh Onnes in Leiden (Holland) gesagt. Dieses, seinen Dimensionen, sowie seinen Arbeiten nach grandiose Institut war bis vor kurzem in der Welt einzig dastehend. Hier haben H. Kamerlingh Onnes und seine zahlreichen Mitarbeiter eine enorme Zahl von hervorragenden Untersuchungen durchgeführt und eine neue Physik der niedrigsten Temperaturen, die unter  $5^{\circ}\text{K}$ , d. h. ganz nahe der absoluten Nulltemperatur liegen, geschaffen. Solche Arbeiten sind erst möglich geworden, nachdem es gelungen war, flüssiges Helium in großen Mengen zu erhalten. Die Resultate der im kryogenen Institut ausgeführten Arbeiten werden in einer besonderen Zeitschrift „Communications from the Physical Laboratory of the University of Leiden“ (wird kurz „Commun.“ zitiert) veröffentlicht, die in einzelnen Nummern erscheint; bis Anfang 1926 sind sie bis Nr. 175 erschienen, wobei jedoch die Nr. 158, 173 und 174 noch fehlen. Außerdem erscheint ein „Supplement“; die letzte davon hat die Nr. 53. Enthält eine Nummer mehrere Abhandlungen, so werden diese mit den Buchstaben a, b, c usw. bezeichnet. Nachdem Kamerlingh Onnes 1924 das „Grenzalter“ erreicht hatte, wurde er als Direktor des von ihm geschaffenen Instituts in den Ruhestand versetzt und an seine Stelle traten seine Schüler W. H. Keesom und W. J. de Haas. „Com-

munications“ und „Supplement“ erscheinen nun unter der Redaktion dieser beiden Forscher. Eine Beschreibung des Instituts hat zuerst Kamerlingh Onnes (Suppl. Nr. 35, 1913) gegeben und darauf C. A. Crommelin (Suppl. Nr. 45, 1922, sowie *Transact. of the Faraday Soc.* Vol. 18, Nr. 53, S. 175, 1922). Wie es scheint, soll eine ausführlichere Beschreibung in *Commun.* Nr. 158 gebracht werden.

H. Kamerlingh Onnes starb im Februar 1926.

Bis zum Jahre 1923 war das kryogene Institut in Leiden das einzige seiner Art. Jetzt ist ein solches Institut auch in Nordamerika (Toronto, Kanada) entstanden; seine Arbeiten werden begünstigt durch die reichen Heliumquellen, die man bei Calpary in Kanada, sowie an verschiedenen Orten der Vereinigten Staaten gefunden hat. Als Direktor des Instituts in Toronto fungiert M. C. Lennan, dem es 1923 als erstem gelungen ist, außerhalb von Leiden flüssiges Helium zu gewinnen. Darauf erhielt 1925 W. Meissner flüssiges Helium in Berlin (*Phys.-Techn. Reichsanstalt*). Helium aus Nordamerika zu beziehen, gelang ihm nicht (die Ausfuhr ist verboten, und nur Kamerlingh Onnes erhielt geschenkwweise größere Mengen). Die Linde-Gesellschaft, die Sauerstoff aus der Luft gewinnt, erhält als Rest ein Gemisch von Neon und Helium, aus dem W. Meissner das reine Helium gewinnen mußte.

Wir haben bereits gesagt, daß man im Leidenschen Institut eine neue Physik der der absoluten Null nahestehenden Temperaturen geschaffen hat. Es ist nicht möglich, all die Fragen aufzuzählen, die zu den verschiedensten Abteilungen der Physik gehören und auf die sich die in „*Commun.*“ und in „*Supplem.*“ veröffentlichten Arbeiten des Instituts beziehen. Die wichtigsten sind folgende: Erforschung der Zustandsgleichungen von verschiedenen Gasen, die magnetischen Eigenschaften der Stoffe, die elektrische Leitfähigkeit (dies wären die drei Hauptrichtungen der Arbeiten), der Hall-Effekt (Bd. IV, 2, erste Auflage), der Einfluß eines Magnetfeldes auf die elektrische Leitfähigkeit, thermoelektrische Erscheinungen, magnetooptische Erscheinungen, die Phosphoreszenz, die innere Reibung in verflüssigten und nicht-verflüssigten Gasen, die Wärmekapazität, die Wärmeleitfähigkeit, die radioaktiven Erscheinungen, die magnetische Doppelbrechung, die Zerstreuung der Röntgenstrahlen usw. In diesem Kapitel werden wir uns nur mit einer Richtung befassen, und zwar mit den Untersuchungen der elektrischen Leitfähigkeit bei Heliumtemperaturen (unter  $5^{\circ}$  K), die zu der bemerkenswerten Entdeckung der Supraleitfähigkeit geführt haben. Nur am Ende dieses Kapitels werden wir noch die Frage nach der Dichte des flüssigen Heliums bei den niedrigsten Temperaturen besprechen. Wir bemerken zuerst, daß die niedrigste Temperatur, die bis jetzt erreicht wurde, etwas unter  $0,9^{\circ}$  K liegt. Eine Beschreibung der Methode findet man in der Schrift von Kamerlingh Onnes vom Jahre 1922. Wir begnügen uns



mit dem Hinweis, daß in dem äußerst komplizierten Apparat die Dämpfe des flüssigen Heliums einer sehr intensiven Evakuierung unterworfen wurden; infolgedessen siedete das Helium bei einem Druck von 0,013 mm. Die diesem Druck entsprechende Temperatur bestimmte Kamerlingh Onnes durch Extrapolierung der Kurve für den Druck der Heliumdämpfe, wobei er die entsprechenden Kurven für  $H_2$ , Ne, Ar, Hg und Äther benutzte, die in Skalen der reduzierten Temperaturen und Drucke (Bd. III) gezeichnet wurden. Auf diese Weise erhielt er eine Temperatur von  $0,82^\circ K$ ; jedoch zieht es Kamerlingh Onnes, in Anbetracht der nicht sehr großen Genauigkeit dieser Methode, vor, die Temperatur des flüssigen Heliums bei einem Druck von 0,013 mm als „etwas unterhalb  $0,9^\circ K$ “ liegend anzunehmen. Bei dieser Temperatur verblieb das Helium zweifellos in flüssigem Zustand.

In der Frage nach den Supraleitern wurden Übersichten von J. Clay (1911, 1915, 1922), H. Crommelin (1920) und von Kamerlingh Onnes (1924) gegeben. Bis zum Jahre 1908 wurde die elektrische Leitfähigkeit der verschiedenen Stoffe zuerst bis zur Temperatur der flüssigen Luft und darauf der des flüssigen Wasserstoffs gemessen. Nachdem Kamerlingh Onnes die Verflüssigung des Heliums erreicht hatte, trat er an die Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit bei Temperaturen unter  $5^\circ K$  heran. Die ersten Messungen (1911, Commun. Nr. 119) wurden an einem 0,1 mm dicken Draht aus reinem Platin ausgeführt. Die Resultate dieser Messungen waren ganz unerwartete. Sie sind in der folgenden Tabelle angegeben, in der auch die Zahlen, die sich auf  $0^\circ C$  und auf zwei Temperaturen des flüssigen Wasserstoffs beziehen, angeführt sind; die letzte Rubrik enthält die Verhältnisse des Widerstandes  $W_t$  bei der angegebenen absoluten Temperatur zum Widerstand  $W_0$  bei  $0^\circ C$ .

Absolute Temperatur	$\frac{W_t}{W_0}$
273,09 K ( $0^\circ C$ )	1
20,2 } flüssig. Wasserstoff	0,0171
14,2 }	0,0135
4,3 } flüssiges Helium	0,0119
2,3 }	0,0119
1,5 }	0,0119

} . . . . . (1)

Es zeigte sich, daß der Widerstand des Pt beim Übergang von  $14,2^\circ K$  bis zu  $4,3^\circ K$  nur wenig zunimmt und bei einer weiteren Erniedrigung der Temperatur vollkommen konstant bleibt. Das entsprach ganz und gar nicht den damaligen Erwartungen; von der Vorstellung der freien Elektronen ausgehend, kam Lord Kelvin (1902)

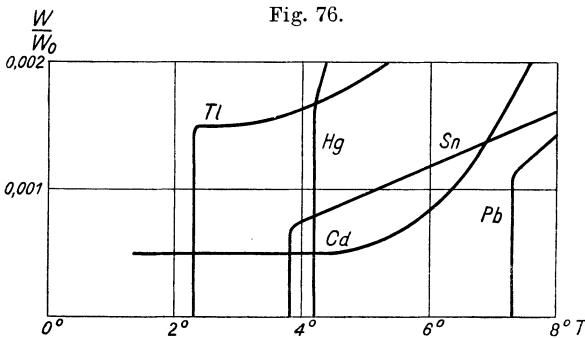
zu dem Schluß, daß bei Annäherung an die absolute Temperatur Null die Beweglichkeit der Elektronen aufhören und der elektrische Widerstand unendlich groß werden muß. Selbst Kamerlingh Onnes sprach von der Kondensation oder dem „Anfrieren“ der Elektronen. Die mit Pt ausgeführten Versuche haben gezeigt, daß von dem erwarteten Wendepunkt und einem unendlichen Anwachsen des Widerstandes keine Rede sein kann. An derselben Stelle hat Kamerlingh Onnes dem Gedanken Ausdruck verliehen, daß der Restwiderstand eine Folge der unvollkommenen Reinheit des Metalles ist, und daß der Widerstand von völlig reinen Metallen bei Annäherung an die absolute Null nicht der Unendlichkeit, sondern der Null zustreben muß. Eine graphische Extrapolierung der Resultate, die man früher für einen Draht aus Gold (1907, Commun. Nr. 99 c) erhalten hatte, sowie spätere unmittelbare Versuche mit Drähten aus Au, die man in flüssiges Helium (1911, Commun. Nr. 120 b) tauchte, haben gezeigt, daß der Restwiderstand mit der Quantität der Beimengungen abnimmt. Da es sehr schwierig ist, Drähte aus völlig reinen Metallen herzustellen, wandte sich Kamerlingh Onnes zur Untersuchung des Quecksilbers, das man leicht in reinem Zustand erhält. Sehr große Schwierigkeiten hat die Herstellung eines festen Quecksilberdrahtes im Innern einer langen zickzackförmigen Glasröhre. Es erfolgen nämlich bei der Abkühlung des erstarrten Quecksilbers infolge der Volumenabnahme im Innern der Säule Brüche. Es gelang auf folgende Weise diese letzteren zu vermeiden. An die oberen Enden der vertikalen Zickzacke wurden kleine Behälter mit Quecksilber angelötet; die Röhren wurden langsam von unten nach oben gekühlt, wobei die Behälter Quecksilber abgaben, so daß kein Bruch erfolgte. Nach vielen Mißerfolgen gelang es, eine feste Quecksilbersäule zu erhalten; der Widerstand des Quecksilbers betrug bei  $0^{\circ}\text{C}$  172,7 Ohm. Die erste Notiz über die Resultate dieser Versuche erschien in Commun. Nr. 120 b, etwas ausführlicher in Nr. 122 b, eine Beschreibung des Apparates (Kriostates) in Nr. 123 und eine ausführliche Darlegung in Nr. 124 c; alle vier Arbeiten stammen aus dem Jahre 1911. Ein verblüffendes Resultat liegt in den folgenden zwei Tatsachen:

1. Der Widerstand des reinen Quecksilbers wird bei Heliumtemperaturen unmeßbar klein. Für einen solchen Zustand des Stoffes hat Kamerlingh Onnes die Bezeichnung „Supraleitfähigkeit“ eingeführt: der Stoff wird zu einem „Supraleiter“.

2. Die Supraleitfähigkeit wird bei  $4,2^{\circ}\text{K}$  mit einem plötzlichen Sprung von einer leicht meßbaren Größe auf eine unmeßbar kleine erreicht. Wir wollen diese Temperatur mit dem Namen „Sprungtemperatur“ belegen. Unterhalb dieser Temperatur war es nicht mehr möglich, den Widerstand  $W$  zu messen; bei  $2,45^{\circ}\text{K}$  war er jedenfalls kleiner als  $2 \cdot 10^{-10}$  des Widerstandes  $W_0$  bei  $0^{\circ}$ . In

Fig. 76, auf die wir noch zurückkommen werden, ist die Kurve für die Abhängigkeit der Größe  $W:W_0$  von der absoluten Temperatur für Hg wiedergegeben; wir sehen, daß etwas über  $4,2^\circ$  die Größe  $W:W_0$  0,0016 beträgt, während sie etwas tiefer verschwindend klein wird.

Weitere Untersuchungen sind vor allem in Commun. Nr. 133 a, b, c vom Jahre 1913 enthalten. Hier erfahren wir von einer dritten, nicht minder bemerkenswerten Entdeckung, die in folgendem besteht. Vergrößert man nach und nach die Stromstärke, die durch den Supraleiter hindurchgeht, so zeigt es sich, daß es für jeden Draht und bei jeder Temperatur eine Grenzstromstärke gibt, oberhalb deren plötz-

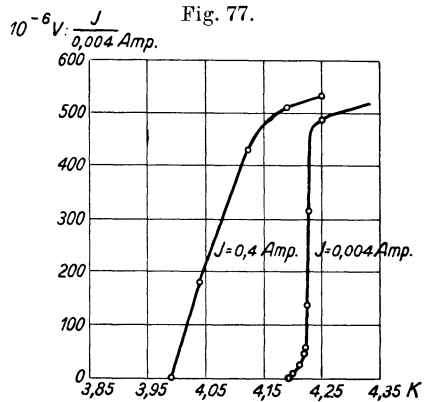


lich eine Erwärmung des Drahtes stattfindet und der Stoff aufhört, ein Supraleiter zu sein. Unterhalb dieser Grenze erfolgt keine Erwärmung, und die Potentialdifferenz an den Enden des Quecksilberdrahtes blieb unmeßbar klein. In einigen Fällen konnte man durch den Draht einen Strom von 1200 Amp. pro Quadratmillimeter Querschnitt hindurchsenden, ohne daß eine Wärmeentwicklung erfolgte. Der Draht besaß einen Querschnitt von  $0,005 \text{ mm}^2$ , so daß dieser Strom 6 Amp. betrug! Auch hier haben wir es mit irgend einem Sprung zu tun, dessen Ursache vorläufig noch nicht bekannt ist. Man kann die Existenz eines gewöhnlichen, wenn auch sehr geringen Widerstandes annehmen, der auch im Zustand der Supraleitfähigkeit erhalten bleibt; Kamerlingh Onnes neigte der Ansicht zu, daß im Supraleiter ungleichartige, „schlechte“ Stellen vorhanden sind, an denen die Erwärmung durch den Strom beginnt. Er spricht von einem „Restwiderstand“ (mikroresiduell). Es zeigte sich, daß die Grenzstromstärke um so größer ist, je dicker der Quecksilberdraht. Aus folgender Tabelle ist zu ersehen, wie sich die Potentialdifferenz  $V$  an den Enden des Quecksilberdrahtes mit Zunahme der durchgehenden Stromstärke  $J$  ändert; die Länge des Drahtes betrug 1 m, der Querschnitt  $0,0025 \text{ mm}^2$ , die Temperatur  $2,45^\circ \text{ K}$ .

$J$ in Ampere pro qmm . . . . .	944	1024	1064	1096	1120	} . . (2)
$V$ in Mikrovolt . . . . .	$< 0,03$	0,56	1,5	6,3	sehr groß	

Oberhalb der Sprungtemperatur wird das Ohmsche Gesetz genau befolgt. Ferner erwies es sich, daß die Grenzstromstärke um so größer ist, je niedriger die Temperatur, d. h. je weiter diese von der Sprungtemperatur entfernt ist. Endlich besteht noch eine wichtige Entdeckung in folgendem: je stärker der Strom  $J$ , der durch den Draht geht, desto niedriger ist die Sprungtemperatur. Es versteht sich von selbst, daß die Stromstärke  $J$  kleiner sein muß als die Grenzstromstärke, bei der die Supraleitfähigkeit aufhört. In Fig. 77 sind Kurven für zwei verschiedene  $J$  gezeigt. Der Quecksilberdraht besaß einen Querschnitt von  $0,003 \text{ mm}^2$ . Die Kurve rechts bezieht sich auf einen Strom  $J = 0,004$  Ampere (Kamerlingh Onnes schreibt im Text  $0,0044$ ); die linke Kurve auf einen Strom  $J = 0,4$  Ampere. Dies entspricht  $1,3$  und  $130$  Ampere pro  $1 \text{ mm}^2$ ; der Widerstand des Drahtes betrug beim Siedepunkt des Heliums  $0,1287 \text{ Ohm}$ . Die Abszissen sind gleich den absoluten Temperaturen. Die Ordinaten sind gleich

$$\left(10^{-6} : \frac{J}{0,004 \text{ Amp.}}\right) \text{ Volt.}$$



Dies bedeutet, daß für die rechte Kurve ( $J = 0,004$  Ampere) die Zahlen auf der Ordinatenkala (von 0 bis 600) die Potentialdifferenz  $V$  an den Enden des Drahtes in Mikrovolt bezeichnen. Für die linke Kurve sind die Ordinaten 100fach verkleinert, so daß z. B. die Zahl 500 nicht  $500 \cdot 10^{-6}$ , sondern  $0,05$  Volt entspricht. Aus der Abbildung ersieht man, daß die Sprungtemperatur bei einem stärkeren Strome bedeutend niedriger ist, und daß der Sprung selbst weniger plötzlich erfolgt. Kamerlingh Onnes erwähnt, daß das untere Ende der linken Kurve zu steil gezeichnet ist; bei  $3,96^\circ \text{ K}$  war die Potentialdifferenz  $< 0,03 \cdot 10^{-6}$  Volt.

Obwohl man, wie wir sahen, für Au eine unzweifelhafte Abhängigkeit des Wachsens der Leitfähigkeit von den Beimengungen erhalten hat, so zeigte es sich doch unerwarteterweise, daß Quecksilber, dem Au oder Cd beigemischt wird, die Fähigkeit, ein Supraleiter zu werden, nicht verliert, ungeachtet der relativ großen Quantität der Beimengungen.

Als die Supraleitfähigkeit des Quecksilbers entdeckt war, entstand naturgemäß die Frage, welche Stoffe noch zu Supraleitern werden können.

Die ersten Versuche wurden mit Zinn und Blei ausgeführt (Commun. Nr. 133 d, 1923). Es zeigte sich, daß auch Zinn zum Supraleiter wird, doch liegt seine Sprungtemperatur tiefer als beim Quecksilber, und zwar bei  $3,5^{\circ}\text{K}$ . Blei wurde zum Supraleiter bei allen Heliumtemperaturen; dies bedeutet, daß seine Sprungtemperatur höher ist als die höchste Temperatur, bei der man in den Apparaten flüssiges Helium erhalten kann. Kamerlingh Onnes glaubt, daß der Sprung höher als bei  $7^{\circ}\text{K}$  liegt. In Fig. 56 sind Kurven für Sn und Pb dargestellt. Bezüglich des Restwiderstands kann nur gesagt werden, daß er

$$\text{für Zinn } \frac{W(1,8^{\circ}\text{K})}{W_0} < 6 \cdot 10^{-10}; \quad \text{für Blei } \frac{W(1,8^{\circ}\text{K})}{W_0} < 0,5 \cdot 10^{-10}$$

ist, wo  $W_0$  den Widerstand bei  $273^{\circ}\text{K} = 0^{\circ}\text{C}$  bezeichnet. Der Grenzstrom für Pb bei  $1,7^{\circ}\text{K}$  beträgt 790 Ampere pro 1 qmm. Ein amalgamiertes Zinnband erwies sich ebenfalls als Supraleiter. Die Sprungtemperatur ist  $4,29^{\circ}\text{K}$ . Es ist interessant, daß sie über den Sprungtemperaturen der Bestandteile liegt. Im Jahre 1924 (Commun. Nr. 142a) wurden Vorversuche ausgeführt, ein reines Metall oder eine Legierung zu finden, die einen endlichen Temperaturkoeffizienten des Widerstands bis zu den niedrigsten Heliumtemperaturen besitzen. Es wurden untersucht: reines Zinn, Cadmium, Kupfer, Eisen, sowie die Legierungen Konstantan und Manganin. Die Versuche ergaben folgendes: Fe, Cd und Cu werden nicht zu Supraleitern, doch wird ihr Widerstand konstant, d. h. der Temperaturkoeffizient des Widerstandes wird gleich Null. Die Fig. 76 zeigt die Kurve für Cd. Es erschien als möglich, daß der endliche Restwiderstand eine Folge ist von Beimengungen in den genannten drei Metallen, was sich, wie es scheint, für Cd (siehe unten) bestätigt hat. Dagegen besitzen Konstantan und Manganin endliche Temperaturkoeffizienten des Widerstandes bis zu den niedrigsten Heliumtemperaturen und können daher zu Messungen dieser Temperaturen verwandt werden.

In den letzten Jahren wurde noch eine Reihe von Metallen untersucht, und zwar Tl, RaG, In, Al, Ga, Ge und reines Cd. Als Supraleiter erwiesen sich Tl (Sprung bei  $2,3^{\circ}\text{K}$ ), RaG ( $7,3^{\circ}\text{K}$ , wie Pb) und In ( $3,41^{\circ}\text{K}$ ). Es ist interessant, daß der Widerstand des Thalliums zwischen  $2,3^{\circ}\text{K}$  und  $3^{\circ}\text{K}$  konstant bleibt; dies bedeutet, daß der Temperaturkoeffizient des Widerstandes eher verschwindet als der Widerstand selbst. RaG, ein Isotop des Bleies, hat die gleiche Sprungtemperatur wie gewöhnliches Blei. Na, K, Al, Ga und Ge werden nicht zu Supraleitern; davon wurden Na, K und Al bis auf  $1,5^{\circ}\text{K}$  abgekühlt. Es zeigte sich, daß sehr reines Cd bei  $3^{\circ}\text{K}$  zum Supraleiter wird. Es

tauchte zuerst der Verdacht auf, daß der Grund in einer dünnen Bleischicht zu suchen wäre, die auf die Oberfläche des Cadmiumdrahtes gelangen konnte. Jedoch ergaben spätere Versuche mit einem Drahte, in dem keine Spuren von Beimengungen zu entdecken waren, dasselbe Resultat. Kamerlingh Onnes gibt dem Gedanken Ausdruck, daß bei dem hohen Drucke, dem das Cadmium bei der Herstellung des Drahtes ausgesetzt wird, sich in diesem Mikrokristalle bilden, die fähig sind, Supraleiter zu werden; zugunsten einer solchen Anschauung spricht das von Bridgman entdeckte Entstehen der allotropischen Umwandlung des Cadmiums, wenn man diese einem Drucke aussetzt. In bezug auf Cd bleibt die Frage immerhin noch einigermaßen zweifelhaft.

Wir bringen eine Übersicht der bis jetzt bekannten Supraleiter und ihrer Sprungtemperaturen.

Hg	Pb und Ra G	Sn	Tl	In	Cd (?)	}	. . .	(3)
4,2°	7,3°	3,8°	2,3°	3,4°	3° K			

Die Supraleitfähigkeit besitzen außerdem amalgamiertes Zinn und Quecksilber, das bedeutende Beimengungen von Au oder Cd enthält.

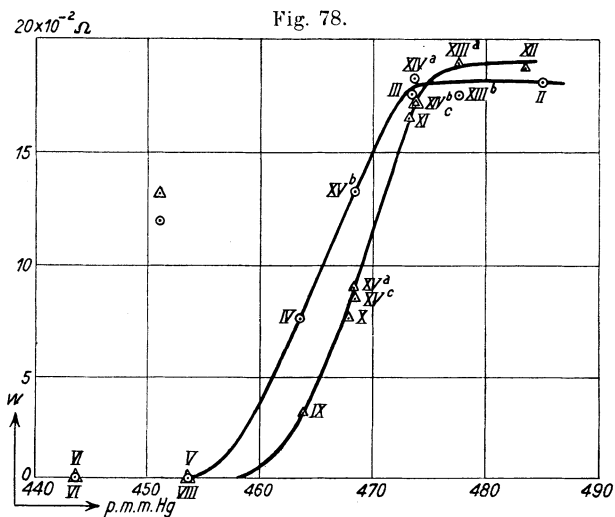
Im Jahre 1924 berichtete Kamerlingh Onnes noch über folgende zwei Resultate. 1. Für sehr dünne Metallschichten (etwa 0,5 Mikronen) liegt die Sprungtemperatur etwas tiefer als für Drähte; die Differenz beträgt etwa 0,2°. Das Grenzfeld (siehe unten) und der Grenzstrom sind dieselben wie für Drähte. 2. Obwohl die Sprungtemperatur des Sn 3,8°, die des Pb etwa 7° beträgt, werden doch alle untersuchten Legierungen dieser Metalle zu Supraleitern etwa bei der gleichen Temperatur wie reines Pb.

**§ 2. Weitere Untersuchungen.** Die Entdeckung der Supraleiter hat zu einer Reihe von weiteren interessanten Untersuchungen geführt, von denen wir hier die hauptsächlichsten besprechen wollen.

I. Die Wirkung einer Dehnung auf die Sprungtemperatur. Untersucht wurde ein Zindraht von 0,3 mm Durchmesser; er wurde mit einer Kraft gleich 3 kg pro 1 mm<sup>2</sup> Querschnitt gedehnt. Bei Temperaturen, die höher lagen als die Sprungtemperatur, nahm bei der Dehnung der Widerstand des Drahtes zu. Ganz unerwartet erwies es sich, daß bei der Dehnung des Drahtes die Sprungtemperatur höher wird. In Fig. 78 sind die Resultate dieser Messung angegeben. Die Ordinaten bezeichnen den Widerstand des Drahtes; die Abszissen sind die Temperaturen des Drahtes, die von links nach rechts zunehmen. Die Zahlen auf der Abszissenachse bezeichnen den Druck  $p$  der gesättigten Heliumdämpfe in Millimeter Quecksilbersäule. Eine Differenz von 10 mm entspricht einer Temperaturdifferenz von 0,015° K. Die Beobachtungen wurden in dem Temperaturgebiet ausgeführt, in

welchem eine rapide Abnahme des Widerstandes erfolgt. Die linke Kurve bezieht sich auf den nicht-gespannten Draht, die rechte auf den gespannten. Der Abfall der letzteren findet bei höheren  $p$  und folglich auch bei höheren Temperaturen statt. Die Kurven schneiden sich, und dies bedeutet, daß im Zustand der Nicht-Supraleitfähigkeit der Widerstand des gespannten Drahtes größer ist als der des nicht-gespannten.

II. Röntgenographische Untersuchung des supraleitenden Bleies. Langevin hat den Gedanken ausgesprochen, daß beim Übergang eines Stoffes in supraleitenden Zustand eine Änderung seiner inneren Struktur, d. h. ein Übergang von einer Phase in eine andere, stattfindet. Kamerlingh Onnes spricht von einer „elektromagne-



tischen Kristallisierung“, die den supraleitenden Zustand begleitet oder vielmehr hervorruft. Er nimmt an, daß eine Veränderung in der Verteilung der Elektronenbahnen stattfindet, jedoch ohne daß der Kern des Atoms sich verschiebt. Infolgedessen beginnen einige von den Elektronen, sich auf makroskopischen Bahnen zu bewegen, wodurch die Supraleitfähigkeit charakterisiert wird. Da die Atomkerne auf ihren Plätzen im kristallinen Netze verbleiben, so kann sich die Struktur des Stoffes nicht ändern. W. H. Keesom gelang es im Jahre 1924, supraleitendes Blei einer röntgenographischen Untersuchung nach der Methode von P. Debye und P. Scherrer (Kap. 6, § 11, IV) zu unterwerfen. Es erwies sich dabei, daß das kristallinische Gitter des Bleies bei der Temperatur des flüssigen Heliums dasselbe ist, wie bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs, und daß letztere identisch ist mit dem Gitter des Bleies bei gewöhn-

licher Temperatur. Somit muß die Idee von Langevin wohl aufgegeben werden.

III. Der Einfluß eines Magnetfeldes auf die Supraleiter. In Bd. IV, 2 (zweite Auflage), Kap. 10, § 12 wurde der Einfluß eines Magnetfeldes vor allem auf Wismut, dann aber auch auf andere Metalle besprochen. Bereits 1912 begann Kamerlingh Onnes (Commun. 129, 132a) den Widerstand der Metalle in einem Magnetfeld bei niedrigen Temperaturen zu messen. Er untersuchte Au, Cu, Pd, Hg, Pb, Sn und Cd bei den Temperaturen des flüssigen Wasserstoffs ( $14,5^{\circ}$  bis  $20,3^{\circ}$  K) in einem Magnetfeld von 10000 bis 11000 Gauß. Es erwies sich, daß bereits bei diesen Temperaturen der Widerstand im Magnetfeld bedeutend stärker anwächst als bei normalen. Wir bringen einige Zahlen für den Widerstand in einem Magnetfeld, wenn man den Widerstand außerhalb des Feldes, bei gleicher Temperatur, gleich Eins setzt.

	Au	Cu	Pd	Pb	Sn	Cd
20,5° C	1,00003	1,000039	1,00001	1,000005	1,0002	1,0003
20,3° K	1,017	1,14	1,0015	1,0062	1,12	$\left\{ \begin{array}{l} 1,50 \perp \\ 1,40 \parallel \end{array} \right.$

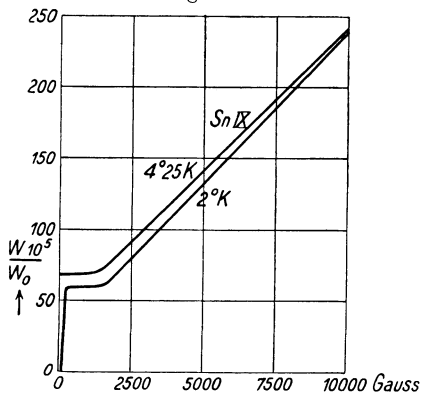
· (4)

Besonders stark ist der Einfluß des Magnetfeldes bei Sn und Cd; bei letzterem sind zwei Zahlen angeführt: wenn das Magnetfeld senkrecht und wenn es parallel zum Drahte wirkt. Anfang 1914 veröffentlichte Kamerlingh Onnes (Commun. 139f) die erste diesbezügliche Arbeit, die mit Supraleitern, und zwar mit Blei und Zinn bei Heliumtemperaturen ausgeführt wurde. Windungen von äußerst dünnen Drähten wurden parallel zu den Kraftlinien des Magnetfeldes aufgestellt, so daß man eine Wirkung erhielt, die aus Längs- und Querverwirkung gemischt war. Bei einer allmählichen Verstärkung des Magnetfeldes beobachtete man eine plötzliche Zunahme des Widerstandes, d. h. eine Vernichtung der Supraleitfähigkeit bei einer bestimmten Größe des Magnetfeldes, die man als Grenzwert des Feldes bezeichnen kann. Man kann somit sagen, daß ein Magnetfeld auf einen Supraleiter genau so einwirkt wie eine Erwärmung. Für Blei beträgt der Grenzwert etwa 600 Gauß; für Zinn ist er bedeutend niedriger (siehe unten). Dies Feld hängt von der Temperatur des Supraleiters ab; je niedriger die Temperatur, desto stärker das magnetische Grenzfild, das zur Vernichtung der Supraleitfähigkeit erforderlich ist; das war vorauszusehen. In den Fig. 79 und 80 sind die Resultate dieser ersten Arbeiten aus dem Jahre 1914 gezeigt. Fig. 79 bezieht sich auf Zinn, dessen Sprungtemperatur  $3,8^{\circ}$  beträgt, siehe (3). Die Abszissen bezeichnen die Größe des Magnetfeldes in Gauß; die Or-



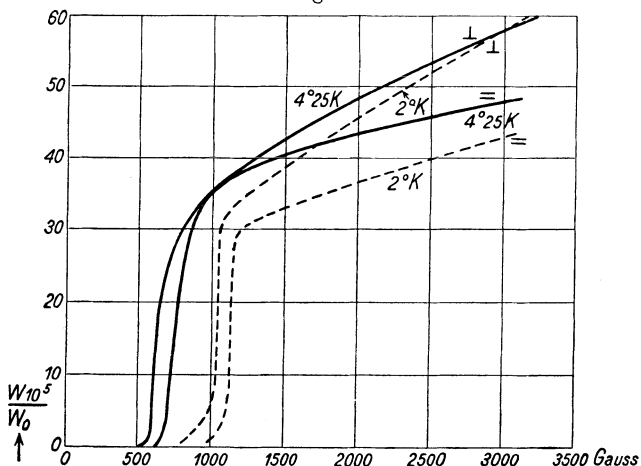
dinaten geben den Widerstand  $W$ , wobei als Einheit  $W_0 \cdot 10^{-5}$  angenommen ist, wo  $W_0$  den Widerstand bei  $0^\circ\text{C}$  bedeutet. Die obere Linie bezieht sich auf die Temperatur  $4,25^\circ\text{K}$ , die über der Sprungtemperatur liegt ( $3,8^\circ$ ), so daß der Zustand der Supraleitfähigkeit noch nicht erreicht ist. Ein Teil der Linie ist der Abszissenachse parallel; ein schwaches Magnetfeld übt überhaupt keine Wirkung aus. Bei  $H = 1400$  Gauß beginnt eine rasche Zunahme des Widerstandes; bei  $H = 10000$  Gauß ist der Widerstand mehr als dreimal größer als im Falle, wo kein Feld vorhanden ist. Die untere Kurve bezieht sich auf supraleitendes Zinn bei  $2^\circ\text{K}$ . Hier beginnt bei  $H = 200$  Gauß (Grenzfeld) eine plötzliche rasche Zunahme des Widerstandes.

Fig. 79.



Die Fig. 80 zeigt die Beobachtungsergebnisse für Blei, das sich bei allen Heliumtemperaturen in supraleitendem Zustand befindet. Ein Bleidraht war um eine dünne Platte gewickelt, was die Möglichkeit gab, den

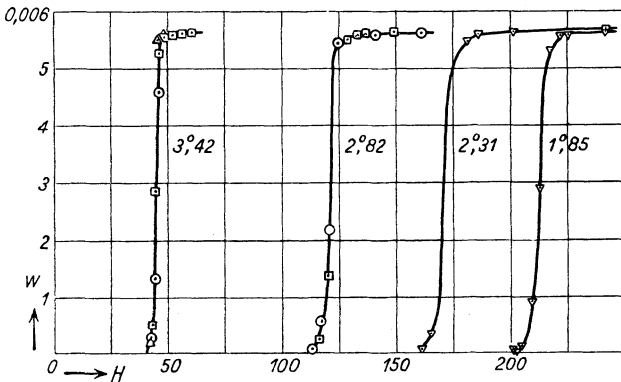
Fig. 80.



ganzen Draht senkrecht zu den Kraftlinien des Magnetfeldes oder fast den ganzen Draht parallel zu diesen aufzustellen. Die beiden ausgezogenen Linien beziehen sich auf  $4,25^\circ\text{K}$ , die beiden punktierten auf  $2^\circ\text{K}$ . Die Zeichen  $\perp$  und  $\parallel$  geben an, ob der Draht senkrecht oder parallel zum Magnetfeld lag. Bei  $4,25^\circ\text{K}$  verschwindet die Supra-

leitfähigkeit bei  $H = 500$  ( $\perp$ ) Gauß oder bei  $H = 620$  ( $\parallel$ ) Gauß; beträgt die Temperatur  $3^\circ$  K, so erfolgt dies Verschwinden bei  $750$  ( $\perp$ ) oder bei  $1000$  ( $\parallel$ ) Gauß. Etwa bei  $1100$  Gauß beginnt das transversale Feld ( $\perp$ ) stärker einzuwirken als das longitudinale. Aus einer anderen Zeichnung, die Kamerlingh Onnes bringt, und in der die Abszissen bis zu  $10000$  Gauß gehen, ersieht man, daß eine weitere Zunahme des Längsfeldes von relativ geringem Einfluß ist. Die Ordinaten der zwei Linien, die sich auf das Längsfeld beziehen, betragen  $43$  und  $47$  bei  $3000$  Gauß (Fig. 80); sie nehmen nur bis auf  $54$  und  $55$  bei  $10000$  Gauß zu. Für ein Querfeld, das die Ordinate etwa  $68$  bei  $H = 3000$  Gauß ergibt, haben wir die Ordinaten  $220$  ( $2^\circ$  K) und  $185$  ( $4,25^\circ$  K), wenn  $H = 10000$  Gauß ist. Somit wirkt bei intensiveren Feldern das Querfeld bedeutend stärker ein als das Längsfeld.

Fig. 81.



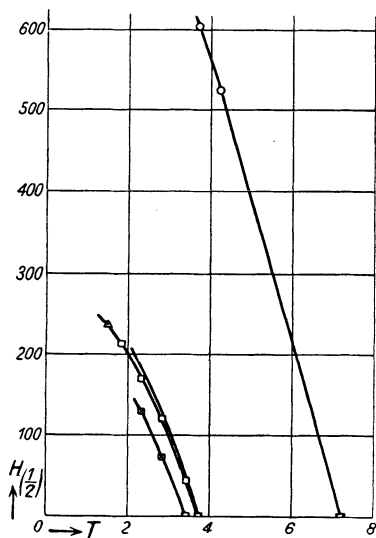
Diese Resultate beziehen sich auf die Arbeiten, die bis 1914 ausgeführt wurden. Im Jahre 1924 berichtete Kamerlingh Onnes von einigen neuen Resultaten, die er erhielt, nachdem es ihm gelungen war, eine solche Anordnung der Apparate zu treffen, bei der das Gefäß mit flüssigem Helium vom Kondensationsapparat getrennt und in einen anderen passenden Raum gebracht werden konnte. Kamerlingh Onnes meinte, daß das Grenzfeld eine lineare abnehmende Funktion der Temperatur des Körpers darstellt; man kann somit schreiben:

$$H_T = H_0 - c T \dots \dots \dots (5)$$

Hier ist  $H_T$  das Grenzfeld, das die Supraleitfähigkeit bei der Temperatur  $T$  vernichtet;  $H_0$  ist das Grenzfeld bei  $T = 0$ , welches für verschiedene Stoffe verschieden ist;  $c$  ist eine Konstante, die für alle Stoffe, für die die Supraleitfähigkeit in Betracht kommt, die gleiche ist. In Fig. 81 sind die Resultate der Untersuchungen des Zinns bei den vier

Temperaturen  $3,42^{\circ}$  —  $2,82^{\circ}$  —  $2,31^{\circ}$  —  $1,85^{\circ}$  K gezeigt. Die Abszissen sind die Feldspannungen in Gauß, die Ordinaten die Widerstände (die Einheit ist nicht angegeben); die vierte Kurve ( $1,85^{\circ}$ ) entspricht ungefähr der Kurve  $2^{\circ}$  K in Fig. 80. Der Übergang in den Zustand der Supraleitfähigkeit erfolgt nicht plötzlich, so daß ein gewisses Intervall in der Feldspannung  $H$  vorhanden ist, in dem die Leitfähigkeit bis auf Null abnimmt. Jetzt bezeichnet Kamerlingh Onnes als Grenzfeld für eine gegebene Temperatur ein Feld, bei dem der Widerstand die Hälfte des Widerstandes ausmacht, der der oberen Grenze, d. h. dem Verschwinden der Supraleitfähigkeit, entspricht. Versuche zeigen, daß

Fig. 82.



dieses Grenzfeld tatsächlich eine lineare Funktion der Temperatur ist. Die Resultate für In, Sn und Pb sind in Fig. 82 gezeigt. Hier sind die Abszissen die absoluten Temperaturen, die Ordinaten die Größen  $H(\frac{1}{2})$ , bei denen die Leitfähigkeit die Hälfte ihres schnellen Abfalls erreicht hat. Die Linie rechts bezieht sich auf Blei, die beiden einander nahestehenden auf Zinn, die letzte links auf Indium. Unter Vernachlässigung der geringen Krümmung der Linien, sowie der Differenz zwischen dem Längs- und dem Quersfeld, kann man sagen, daß die Formel (5) sich bestätigt und daß der Koeffizient  $c$  für diese Stoffe tatsächlich annähernd der gleiche ist.

Kamerlingh Onnes meint, daß die Quantentheorie den Sinn des Koeffizienten  $c$  klären und die Möglichkeit geben wird, die Bedeutung des Feldes  $H_0$ , das wahrscheinlich von der Struktur des Stoffes abhängt, zu ermitteln.

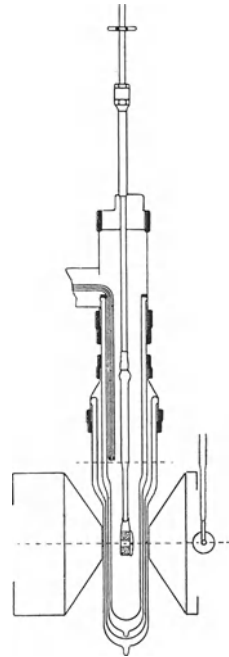
IV. Konstanter Strom in einem homogenen Metallkreis. Kamerlingh Onnes hat 1914 einen erstaunlichen Versuch ausgeführt, der große Sensation hervorrief (Commun. Nr. 140 b, c, und Nr. 141 b). Dem Wesen nach hat dieser Versuch nichts Neues gebracht, das sich auf die Supraleiter bezogen hätte. Er hat nur ganz besonders anschaulich die Existenz der Supraleitfähigkeit gezeigt; zugleich zeigte er aber eine Erscheinung, die bis zum Jahre 1914 niemand für möglich gehalten hätte, da sie unseren gewohnten und in Fleisch und Blut übergegangenen Vorstellungen von den Bedingungen, unter denen ein elektrischer Strom auftreten kann, zu sehr widersprach. Es war allen bekannt, oder es schien, daß ein

Strom in einem Kreise nur dann auftreten kann, wenn in ihm eine elektromotorische Kraft vorhanden ist, z. B. wenn im Kreise ein Leiter zweiter Klasse enthalten ist, ein thermoelektrisches Element, wenn Induktion einwirkt usw. Verschwindet die elektromotorische Kraft, so beginnt die Stromstärke abzunehmen. Die Zeit, in der sie bis auf den  $\frac{1}{e}$ -ten Teil sinkt, wo  $e$  die Basis der natürlichen Logarithmen ist, bezeichnet man als Relaxationszeit. Diese Zeit ist gleich  $L:W$ , wo  $L$  den Selbstinduktionskoeffizienten des Kreises und  $W$  seinen Widerstand bedeuten. Sie ist unter gewöhnlichen Bedingungen äußerst gering.

Ein Bleidraht, der in flüssiges Helium getaucht wurde, war um einen Messingzylinder von 8 qcm im Durchschnitt und von 1,1 cm Länge gewickelt. Die Fläche des Querschnitts des Drahtes war  $\frac{1}{70}$  mm<sup>2</sup>; die Windungszahl 1000; die Drahtschicht 1,1 cm stark. Bei Zimmertemperatur war sein Widerstand 734 Ohm und der Selbstinduktionskoeffizient 10 Millihenry. Daraus erhält man die Relaxationszeit zu  $\frac{1}{70000}$  Sek. Bei 1,8° K besitzt der Draht einen Restwiderstand, der, annähernd geschätzt, mehr als  $2 \cdot 10^{10}$  mal kleiner ist als der Widerstand bei Zimmertemperatur; daher muß die Relaxationszeit mindestens 24 Stunden betragen. Erregt man in einem solchen Drahte einen elektrischen Strom und stellt darauf die elektromotorische Kraft ab, so muß der Strom im Kreise weiter fließen, obwohl die elektromotorische Kraft in ihm gleich Null ist! Die Abnahme dieser Stromstärke muß äußerst langsam erfolgen und mehrere Tage dauern.

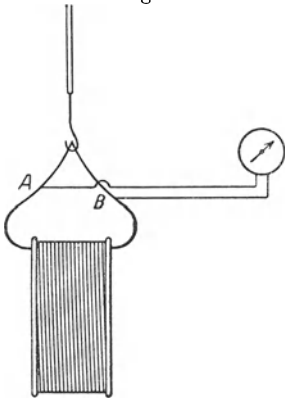
Der Versuch wurde auf folgende Weise durchgeführt. Die beschriebene geschlossene Bleispule wurde im Kryostaten, jedoch ohne flüssiges Helium, zwischen den Polen eines starken Elektromagnets so untergebracht, daß die Windungen der Spule senkrecht zu den Kraftlinien verliefen; sie umfaßten ein Bündel dieser Linien. Zuerst wurde ein Feld von 400 Gauß erregt, worauf mit Hilfe eines Syphons das flüssige Helium in den Kryostaten gegossen wurde, so daß der Draht bei konstantem Feld in den Zustand der Supraleitfähigkeit überging. Dann wurde das Feld innerhalb einer Zeit von 10 Sekunden bis auf 200 Gauß geschwächt und schließlich der Magnet entfernt, was 3 Sekunden erforderte. Im Resultat des Verschwindens der Kraftlinien trat im

Fig. 83.



Draht ein Induktionsstrom auf, der dann lange Zeit hindurch fortfuhr zu bestehen. Das Vorhandensein dieses Stromes zeigte sich durch seine Einwirkung auf eine kleine Magnetnadel, die neben dem Kryostaten aufgestellt war. Eine genaue Messung der Stromstärke in der Spule konnte auf diese Art nicht vorgenommen werden, doch mußte sie ungefähr 0,6 Ampere betragen; sie war geringer als der Grenzstrom 0,8 Ampere, der die Supraleitfähigkeit vernichtet hätte. Das Magnetfeld blieb auch unter dem Grenzfeld, das die Supraleitfähigkeit vernichtet. Stellte man die Ebene der Spulenwindungen parallel zu den Kraftlinien, so verschwand die Erscheinung, und gleiches beobachtete man, wenn das Magnetfeld oder die Stromstärke die Grenzwerte überschritten, oder wenn die Spule sich außerhalb des flüssigen Heliums befand, ihre Temperatur also höher war als die Sprungtemperatur. Ferner wurde die Messung des induzierten Stromes mit Hilfe einer Magnetnadel vervollkommenet, so daß die Genauigkeit der Messung 2 Proz. erreichte. Diese

Fig. 84.



Versuche haben gezeigt, daß die Stromstärke innerhalb einer Stunde weniger als um 1 Proz. abnahm, und daraus folgt, daß die Relaxationszeit mehr als 4 Tage betrug! Nimmt man an, daß der Restwiderstand das Ohmsche Gesetz befolgt, worin man nicht sicher sein kann, so zeigt es sich, daß der Widerstand des ultraleitenden Bleies 0,2 bis  $0,3 \cdot 10^{10}$  mal kleiner ist als bei gewöhnlicher Temperatur.

Um einen noch überzeugenderen Beweis von der Existenz eines elektrischen Stromes in der Spule zu liefern, hat Kamerlingh Onnes einen interessanten Versuch ausgeführt, siehe die schematische Fig. 84, die einer Abhandlung von C. A. Crommelin entnommen ist. Die Enden des Bleidrahtes waren so miteinander verlötet, daß man mit Hilfe eines Hakens und eines langen dünnen Stäbchens den Draht an der Lötstelle zerreißen konnte; die Punkte A und B sind mit einem ballistischen Galvanometer verbunden. Im Augenblick, wo der Draht zerrissen wurde, war der in der Spule induzierte Strom durch das Galvanometer geschlossen, in dem man tatsächlich eine kurzdauernde Ablenkung erhielt. Natürlich verschwand der Strom sehr schnell, da sich nun im Kreise ein gewöhnlicher Widerstand befand. Aus der Größe der Ablenkung im Galvanometer konnte man berechnen, daß die Stromstärke in der Spule 0,3 Ampere betrug. Dieser Versuch hat den letzten Zweifeln, daß der ununterbrochene Einfluß der Spule auf die Magnetnadel tatsächlich von einem elektrischen Strome herrührte, der im Bleidraht

durch das Verschwinden des Magnetfeldes hervorgerufen wurde, ein Ende gemacht.

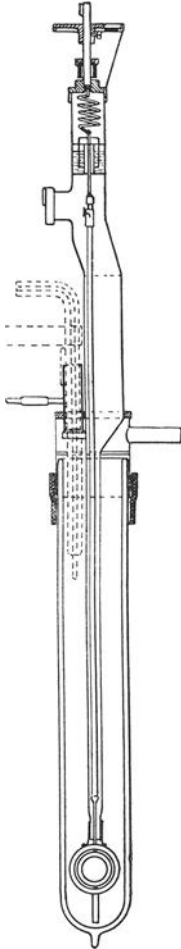
Darauf hat Kamerlingh Onnes einen Versuch ausgeführt, um zu entscheiden, ob eine gewöhnliche Kontaktstelle zwischen zwei Metallen auch zu einem Supraleiter werden kann. Es könnte scheinen, daß für eine solche Stelle, die einen relativ sehr hohen Widerstand besitzt, dies unmöglich wäre. Ohne auf Einzelheiten des Versuchs einzugehen, wollen wir nur erwähnen, daß die Enden des Bleidrahtes mit zwei Bleistücken verbunden waren, die mit einer sehr geringen Kraft aneinandergedrückt wurden. Es erwies sich, daß ein solcher Kontakt im flüssigen Helium auch zu einem Supraleiter wird. Statt des oben beschriebenen Zerreißen des Drahtes benutzte Kamerlingh Onnes diesen einfachen Ausschalter und konnte so auf bequemere Art den früheren Versuch mit dem ballistischen Galvanometer wiederholen. Zu den Versuchen aus dem Jahre 1914 gehört noch der folgende. An Stelle einer Spule aus dünnem Bleidraht wurde ein kompakter dicker Bleiring genommen; sein innerer Radius betrug 1,2 cm, seine Dicke 0,3 cm, die Breite 0,35 cm. In diesem Ring wurde ein Strom von 320 Ampere, d. h. von 30 Ampere pro  $1 \text{ mm}^2$ , erregt. Dieser Strom nahm innerhalb einer halben Stunde um weniger als 1 Proz. ab. Im dünnen Drahte betrug der Strom 49 Ampere pro  $1 \text{ mm}^2$ .

Kamerlingh Onnes nennt diese Versuche, bei denen man in Supraleitern fast konstante Ströme bei Abwesenheit einer elektromotorischen Kraft erhält, eine Nachahmung der Ampereströme, welche die Teilchen der Magnete umfließen, obwohl auf ihren Bahnen keinerlei elektromotorische Kräfte wirken. Die ganze Bohrsche Theorie ist, wie wir sahen, auf der Vorstellung von Elektronen aufgebaut, die sich auf geschlossenen Bahnen bewegen. Es ist sehr interessant, daß es Kamerlingh Onnes gelungen ist, den Fall einer gleichen Bewegung in Leitern von endlichen Dimensionen zu verwirklichen.

Alle Versuche, die wir beschrieben haben, wurden im Jahre 1914 veröffentlicht. Wir gehen jetzt zu den weiteren Untersuchungen über, von denen wir eine Übersicht von Kamerlingh Onnes aus dem Jahre 1924 besitzen. Vor allem wollen wir einen Apparat beschreiben, der die Möglichkeit gegeben hat, die Veränderung der im Supraleiter erregten Stromstärke genauer zu verfolgen, als dies mit Hilfe einer außerhalb des Kryostaten aufgestellten Magnetnadel möglich war. Die Fig. 85 zeigt den Apparat selbst, Fig. 86 einige Einzelheiten. Einen wesentlichen Teil bilden zwei Bleiringe, von denen der eine sich innerhalb des anderen befindet; ihre Ebenen fallen zuerst zusammen. Sie sind im unteren Teile der Fig. 85 gut sichtbar; in der Fig. 86 sind sie einzeln in größerem Maßstab wiedergegeben. Beide Ringe befinden sich in flüssigem Helium, wobei sie zu Supraleitern werden. Der äußere

Ring ist unbeweglich; der innere ist an einem Stab befestigt, der an einer Spiralfeder hängt und im oberen Teile einen Dämpfer aus vertikalen Platten, die sich in Öl befinden, besitzt. Nachdem man in beiden Ringen induzierte Ströme erregt hat, bleiben die Ringe, die in einer

Fig. 85.



Ebene liegen, in Ruhe, denn ihre elektrodynamische Wechselwirkung (Anziehung) ergibt kein Drehmoment. Man dreht die obere Schraube, die mit der Feder verbunden ist und damit auch den inneren Ring so, daß seine Ebene mit der Ebene des unbeweglichen Ringes einen Winkel von etwa  $30^\circ$  bildet; ein horizontaler Schnitt durch die Ringe ist in Fig. 86 unten gegeben. Die elektrodynamische Wechselwirkung der beiden Ringe wird aus der Drehung der Feder bestimmt, während die Änderung dieser Drehung nach der Methode des Spiegels und der Skala gemessen wird. Da sich die Ringe bereits am Beginn des Versuchs in flüssigem Helium befinden, so läßt sich die obige Methode zur Erregung von Induktionsströmen nicht anwenden; doch halten wir uns damit nicht auf. Etwa 20 Minuten nach Erregung der Ströme in den Ringen erreicht das ganze System einen stationären Zustand. Darauf konnten die Beobachtungen 6 Stunden lang fortgesetzt werden. In dieser ganzen Zeit erfolgte keine wahrnehmbare Änderung der Lage des beweglichen Ringes im Sinne einer Verkleinerung des Winkels zwischen den Ringen. Kamerlingh Onnes schließt aus diesen, übrigens vorläufigen Versuchen, daß die Stromstärken in den beiden Ringen während einer Stunde um weniger als  $\frac{1}{20000}$  abnahmen!

V. Die Unbeweglichkeit der Ströme in Supraleitern, die man ponderomotorischen Kräften aussetzt. Der letzte der hierher gehörigen Versuche sollte die Frage nach dem Zusammenhang zwischen den Stromlinien und dem Stoffe des Supraleiters aufklären; er bestand in folgendem. Der innere Bleiring wurde durch eine drehbare hohle Bleikugel ersetzt; man konnte auch eine mit einer dünnen Bleischicht bedeckte Glaskugel anwenden. Darauf wurde durch ein zur Ebene des unbeweglichen Ringes senkrecht Magnetfeld ein Strom erregt. Dabei entstanden auf der Kugeloberfläche Kreisströme; ihre Zentren lagen auf einer Geraden, die durch den Kugelmittelpunkt senkrecht zur Ebene des unbeweglichen Ringes verläuft. Man drehte sodann mit Hilfe einer Feder (Fig. 85) die Kugel um ihre Vertikalachse. Es zeigte sich, daß

zwischen dem Ringe und der Kugel eine elektrodynamische Wirkung (Kräftepaar), genau wie zwischen zwei Ringen, besteht. Der Versuch dauerte etwas über 6 Stunden; auch in diesem Falle änderten sich die Stromstärken weniger als um  $\frac{1}{20000}$  pro Stunde. Der Versuch lehrt, daß sich das System der Ströme auf der Kugeloberfläche nicht verschiebt. Kamerlingh Onnes schließt aus diesem Versuch, daß ein in einem Supraleiter erregter Strom gewissermaßen an bestimmte Fäden von Teilchen dieses Stoffes gebunden ist, so daß die Elektronen auf ihren Bahnen von Kräften, die von den Atomen ausgehen, zurückgehalten werden.

VI. Der Strom in einem unterbrochenen Kreise. Kamerlingh Onnes erwähnt, leider nur sehr kurz (Fourth internat. Congress of Refrigeration p. 175, 1924), eine verblüffende Erscheinung, die sehr schwer zu verstehen ist. Sie besteht darin, daß ein in einer geschlossenen Spule aus supraleitendem Draht erregter Strom nicht verschwindet, wenn man den Draht an einer Stelle zerschneidet. Kamerlingh Onnes glaubt, daß in diesem Falle der Strom längs des ganzen Drahtes auf der nach außen gerichteten Oberfläche fließt und auf der nach innen gerichteten Oberfläche zurückkehrt. Einzelheiten sind bis jetzt noch nicht veröffentlicht.

Fig. 86.



VII. Die Supraleiter im periodischen System. Als fähig in den Zustand der Supraleitfähigkeit überzugehen, haben sich bis jetzt, siehe (3), Pb, Sn, Hg, Tl, In und, wenn auch etwas zweifelhaft, Cd erwiesen. Es zeigt sich, daß diese sechs Elemente im periodischen System eng zusammenhängen. Sie bilden zwei nebeneinander liegende Gruppen von je drei Elementen, wobei sich beide Gruppen in den gleichen Vertikalreihen befinden. In dieselben Gruppen gehören auch Ga und Ge, was auch Kamerlingh Onnes veranlaßte, diese Elemente einer Untersuchung zu unterwerfen; es zeigte sich dabei (siehe oben), daß sie nicht zu Supraleitern werden. In folgender Tabelle ist die Lage der Supraleiter im periodischen System gezeigt; hier sind auch die Ordnungsnummern angeführt:

	Gruppe II	Gruppe III	Gruppe IV
Reihe 7 . . . . .	Cd 48 (?)	In 49	Sn 50
Reihe 10 . . . . .	Hg 80	Tl 81	Pb 82

Es ist interessant, daß von diesen sechs Elementen fünf zu den isotopenreichen gehören. Für In gibt Aston nur das eine



Atomgewicht 115 an; wenn aber das in der Tabelle angegebene Atomgewicht 114,8 richtig ist, so muß auch In Isotopen besitzen.

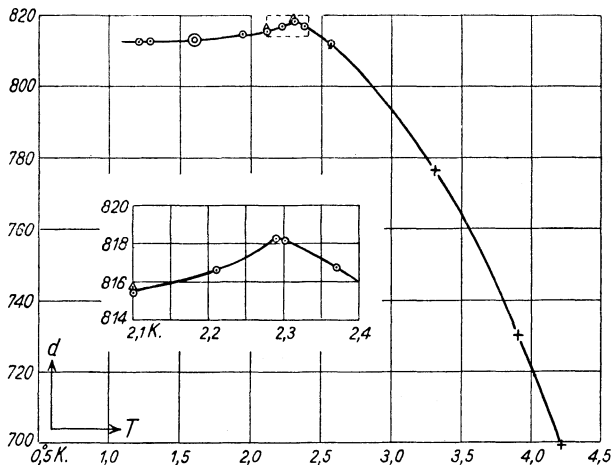
VIII. Die Theorie der Supraleitfähigkeit. Wir haben uns entschlossen, diese Frage hier nicht darzulegen. Es gibt nämlich eine Menge von Versuchen, eine Theorie der Supraleitfähigkeit aufzustellen; doch keine einzige hat eine klare detaillierte Erklärung dieser erstaunlichen Erscheinung gegeben. Unter anderem hat Kamerlingh Onnes selbst die Frage nach dem Zusammenhang zwischen der Supraleitfähigkeit und der Atomstruktur nach der Bohrschen Theorie ausführlich betrachtet. Er findet unter anderem, daß scheinbar nur solche Metalle zu Supraleitern werden können, in deren Atomen die Elektronen sich aufeinander nicht überkreuzenden Bahnen bewegen. Wir begnügen uns mit der Angabe der Literatur bezüglich der Theorie der Supraleitfähigkeit.

IX. Die Versuche von W. Meissner (1925). Es wurde in § 1 gesagt, daß es W. Meissner in der Reichsanstalt bei Berlin gelungen ist, flüssiges Helium zu gewinnen. In seiner ersten Arbeit (1925) berichtet er über folgende Resultate, die er erzielt hat. Die Temperaturen konnte er von 4,21° K bis zu 1,61° K ändern, wobei der Druck der Heliumdämpfe sich von 768,2 mm bis 7,3 mm änderte. Der Widerstand eines Drahtes aus Konstantan ist bei der Temperatur des flüssigen Heliums von derselben Größenordnung, nämlich gleich 0,9552 des Widerstands bei 0° C. Für Pb und Sn bestätigten sich die in Leiden erzielten Resultate. Für Sn begann die rapide Abnahme des Widerstandes bei 3,7° K. Sorgfältig untersucht wurde äußerst reines Gold, das weniger als 0,001 Proz. Beimengungen enthielt; aus ihm wurden Ein-Kristalldrähte von 12 cm Länge und 0,2 bis 0,5 mm Dicke hergestellt. Es zeigte sich für alle Drähte, daß der Widerstand zwischen 4,2° und 1,6° K unverändert bleibt. Selbst bei 1,6° ist keine Supraleitfähigkeit zu bemerken. Es ist interessant, daß ein gewöhnlicher Poly-Kristalldraht, der 3½ Stunden einer Erwärmung bis auf 350° C unterworfen wurde, bis zu den tiefsten Temperaturen denselben Widerstand besitzt, wie ein Mono-Kristalldraht. Es verbleibt nach der angegebenen Bearbeitung kein Übergangswiderstand zwischen den Mikrokristallen.

**§ 3. Ergänzung. Die Dichte des flüssigen Heliums.** In § 1 wurde eine Aufzählung der zahlreichen Richtungen gegeben, in denen im Leidenschen Institut Arbeiten ausgeführt wurden. Davon haben wir hier nur die Untersuchungen des elektrischen Widerstandes bei niedrigen Temperaturen betrachtet. Alles übrige muß zu seiner Zeit in den entsprechenden Kapiteln der verschiedenen Bände des „Lehrbuches der Physik“ hinzugefügt werden. Wir machen hier eine Ausnahme, indem wir diesen Paragraphen der Frage nach der Dichte des flüssigen Heliums widmen.

Bereits 1911 (Commun. Nr. 119) hat Kamerlingh Onnes mitgeteilt, daß flüssiges Helium ein Maximum der Dichte besitzt. Im Jahre 1924 hat er eine sorgfältige Untersuchung vorgenommen, auf deren Einzelheiten wir nicht eingehen; sie ist in „Fourth internat. Congress of Refrigeration“, London 1924, S. 221—225, ausführlich dargelegt.

Fig. 87.



Wir begnügen uns mit der Angabe der Resultate. In folgender Tabelle bezeichnet  $T$  die absolute Temperatur;  $d = V_0 : V$ , wo  $V_0$  das Volumen des gasförmigen Heliums bei  $0^\circ$  und 760 mm Hg,  $V$  das Volumen des flüssigen Heliums bedeuten;  $D$  ist die Dichte des flüssigen Heliums, bezogen auf Wasser bei  $4^\circ \text{C}$ . Es zeigt sich, daß  $D = 0,000\,178\,7\,d$  ist.

$T$	$d$	$D$	$T$	$d$	$D$
4,22° K	697,7	0,1249	2,21° K	816,6	0,1459
3,90	730,4	0,1305	2,10	815,5	0,1457
3,30	776,6	0,1388	1,92	814,4	0,1455
2,56	811,5	0,1451	1,59	813,0	0,1453
2,37	816,7	0,1459	1,28	812,4	0,1452
2,29	818,2	0,1462	1,20	812,4	0,1452

In der Fig. 87 ist eine graphische Darstellung der Abhängigkeit der Dichte des flüssigen Heliums von der Temperatur gegeben; die Abszissen sind die Temperaturen  $T$ , die Ordinaten die Größen  $d$ . Der von dem punktierten Rechteck umgebene Teil in der Nähe des Maximums ist in der Mitte der Zeichnung vergrößert dargestellt. Das Maximum der Dichte liegt bei  $2,29^\circ \text{K}$ . Unterhalb dieser Temperatur

wird die Dichte, wie es scheint, konstant. Die relative Volumenabnahme beträgt

$$\frac{0,1462 - 0,1452}{0,1462} = \frac{1}{145}.$$

### Literatur.

Zu § 1.

- W. Meissner: Naturwissensch. 1925, S. 695; Phys. Zeitschr. 1925, S. 689.  
 McLennan: Nature **112**, 135, 1923.  
 H. Kamerlingh Onnes: (0,9° K.) Trans. Farad. Soc. **18**, 145, 1922; Commun. Nr. 159, 1922.  
 J. Clay: Jahrb. d. Radioakt. **8**, 383, 1911; **12**, 209, 1915; **19**, 59, 1922.  
 H. Crommelin: Phys. Zeitschr. 1920, S. 274, 300, 331.  
 H. Kamerlingh Onnes (Übersicht): Fourth internat. Congress of Refrigeration, London, Juni 1924, S. 175—205.  
 Lord Kelvin: Phil. Mag. (6) **3**, 257, 1902.

Zu § 2.

- H. Kamerlingh Onnes und seine Mitarbeiter: Communications from the Physical Laboratory of the University of Leiden, beginnend mit Nr. 119 (1911).  
 H. Kamerlingh Onnes: Fourth internat. Congress of Refrigeration. (London, Juni 1924.)  
 Die Theorie der Ultraleitfähigkeit:  
 W. Nernst: Ber. Berl. Akad. 1911, S. 311.  
 J. A. Lindemann, Ber. Berl. Akad. 1911, S. 316; Phil. Mag. (6) **29**, 127, 1915.  
 J. J. Thomson, Phil. Mag. (6) **30**, 192, 1915.  
 W. Wien, Ber. Berl. Akad. 1913, S. 184.  
 W. H. Keesom: Supplement. Nr. 30 b, 1913; Phys. Zeitschr. **14**, 670, 1913.  
 H. Kamerlingh Onnes: Commun. Nr. 119, S. 1911; Supplement. Nr. 44a, II; Fourth. Congress of Refrigeration, S. 193—205, 1924.  
 J. Stark: Jahrb. d. Radioakt. **9**, 188, 1912.  
 F. Haber: Ber. d. D. Chem. Ges. 1919, S. 506.  
 C. Benedicks, Jahrb. d. Radioakt. **13**, 351, 1916; **14**, 471, 1917.  
 P. W. Bridgman: Proc. Acad. Amer. **3**, 10, 1917.  
 W. Meissner: Jahrb. d. Radioakt. **17**, 229, 1920.  
 E. Kretschmann: Ann. d. Phys. **74**, 405, 448, 1924.  
 W. Meissner: siehe zu § 1.

## Sechzehntes Kapitel.

### Der neue Versuch von Michelson (1925).

**§ 1. Die Theorie des neuen Versuches von Michelson.** In Bd. IV, 2 (erste Auflage), Kap. 5, § 3 haben wir den klassischen Versuch von A. A. Michelson aus dem Jahre 1881 kennengelernt. Bei diesem Versuch hoffte Michelson die translatorische Bewegung der Erde im unbeweglichen Äther nachweisen zu können, was, wie wir sahen, ihm nicht gelang. Nach 44 Jahren, zu Anfang 1925, hat derselbe Forscher einen neuen, sehr interessanten Versuch ausgeführt, der sich gleichfalls auf die Frage nach dem Verhältnis der bewegten Erde zum umgebenden Äther bezieht; es handelt sich hier jedoch nicht um die translatorische, sondern um die rotatorische Bewegung der Erde.

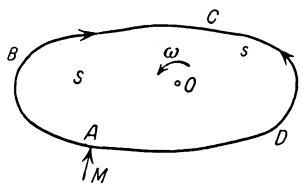
Die Relativitätstheorie negiert unbedingt die Existenz des Äthers, als eines Stoffes, der den Weltraum ausfüllt und eine solche Struktur besitzt, daß man von dem Orte sprechen kann, wo sich im gegebenen Augenblick ein „Teilchen“ dieses Äthers befindet. In einem solchen Äther könnte man sich unbewegliche Koordinatenachsen vorstellen. Ein System, das sich in bezug auf diese Achsen in Ruhe befindet, würde vor anderen Systemen ausgezeichnet sein; seine Ruhe wäre eine absolute, was sich mit den übrigen Vorstellungen der Relativitätstheorie nicht vereinbaren läßt. Dessenungeachtet spricht man noch heute vom Äther und meint dabei den elektromagnetischen Raum, in dem die Ausbreitung der Strahlungsenergie stattfindet. Unter dem Ausdruck „die Bewegung der Erde in bezug auf den Äther“ hat man die Bewegung der Erde relativ zu den Strömen von Strahlungsenergie, z. B. zu den Strahlen des sichtbaren Lichtes, zu verstehen. Der Einfachheit halber werden wir auch in diesem Kapitel von der Beweglichkeit oder der Unbeweglichkeit des Äthers sprechen, wobei wir diesen Worten den obigen bedingten Sinn zugrunde legen. Die Erscheinung der Aberration der Sterne (Bd. II) kann offenbar nur dann verstanden werden, wenn man den Äther als unbeweglich annimmt.

Der neue Versuch wurde von A. A. Michelson zu Anfang 1925 ausgeführt; sein nächster Mitarbeiter war H. A. Gale, als Assistenten fungierten F. Pearson, M. J. Purdy u. a. Vor allem wollen wir das

Wesen und die Theorie dieses Versuches darlegen; dabei werden wir eine neue Ableitung der Grundformel bringen. Dieser Versuch kann als eine interessante Abart des berühmten Pendelversuchs von Foucauld betrachtet werden, der als Beweis für die Rotation der Erde um ihre Achse dient. Erinnern wir uns daran, daß an den Erdpolen die Ebene der Pendelschwingungen gleichmäßig um  $360^\circ$  in 24 Stunden rotiert, und zwar in bezug auf den Beobachter, der sich auf der Erde befindet und mit ihr zusammen rotiert. Am Äquator bleibt die Ebene der Pendelschwingungen in Ruhe; auf einer Breite  $\varphi$  ist die Rotationsgeschwindigkeit dieser Ebene proportional  $\sin \varphi$ . In seinem neuen Versuch hat A. A. Michelson das Pendel durch einen Lichtstrahl ersetzt, und wir können sagen, daß dieser Versuch einen neuen Beweis für die Rotation der Erde, und zwar mit Hilfe von Lichtstrahlen geliefert hat. Gewiß ist ein solcher Ersatz des Pendels durch einen Lichtstrahl recht interessant, doch liegt natürlich nicht darin die Bedeutung des neuen Versuches, der große Kosten und eine enorme Arbeit erfordert hat; es hätte sich nicht gelohnt, solche Opfer zu bringen, nur um nochmals die Rotation der Erde zu beweisen, an der ja sowieso niemand mehr zweifelt. Die Bedeutung dieses Versuches beruht darauf, daß er von neuem „die Unbeweglichkeit des Äthers“ in bezug auf die bewegte Erde bestätigt.

Um die Grundidee des Michelsonschen Versuches zu verstehen, betrachten wir einmal die Fig. 88. Gegeben ist ein geschlossener ebener Umriß  $ABCD A$ , z. B. in Gestalt einer Röhre; seine Länge wollen wir mit  $s$  bezeichnen, die eingeschlossene Fläche mit  $S$ . In der Richtung  $MA$  tritt in diesen Umriß ein Lichtstrahl, der sich im Punkte  $A$  in zwei Strahlen teilt; diese breiten sich um den Umriß in zwei entgegengesetzten Richtungen  $ABCD A$  und  $ADCBA$  aus, sagen wir im Uhrzeigersinn und gegen diesen. Im Punkte  $A$  treffen sich die beiden Strahlen und ergeben Interferenzbanden (Bd. II), die auf irgend eine Weise beobachtet werden, wobei ihre Lage genau festgestellt wird, z. B. in bezug auf den Faden des Okularmikrometers eines Mikroskops oder eines Fernrohrs. Jetzt nehmen wir an, der ganze Umriß beginne in seiner Ebene um einen gewissen Punkt  $O$  mit einer konstanten Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  zu rotieren, z. B. gegen den Uhrzeiger, wie es in der Fig. 88 mit einem Pfeil angedeutet ist. In der Zeit, in welcher beide Strahlen vom Punkte  $A$  ausgehend den ganzen Umriß umlaufen, wird sich dieser Punkt und mit ihm die Brennpunkteebene, in der die Interferenzbanden beobachtet werden, irgendwohin nach rechts verschieben

Fig. 88.



(eine ausführliche Betrachtung folgt später). Es ist klar, daß infolgedessen der Strahl  $A D C B A$  einen Weg  $s_1 > s$  zurücklegen muß, um die Brennpunktebene zu erreichen; der Strahl  $A B C D A$  durchläuft dabei einen Weg  $s_2 < s$ . Es entsteht auf diese Weise zwischen den interferierenden Strahlen eine neue lineare Gangdifferenz  $\sigma$ , wo

$$\sigma = s_1 - s_2 \dots \dots \dots (1)$$

ist. Infolgedessen verschiebt sich das ganze System der Interferenzbanden um eine gewisse Zahl  $n$  Banden, d. h. um  $n$  Entfernungen zwischen zwei benachbarten Banden. Diese Zahl  $n$  ist gleich der Anzahl der Wellenlängen  $\lambda$ , die auf der linearen Gangdifferenz  $\sigma$  Platz finden, so daß wir erhalten

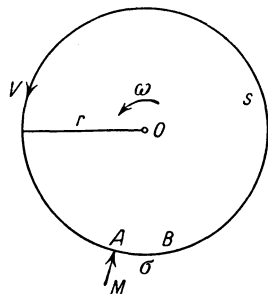
$$n = \frac{\sigma}{\lambda} = \frac{s_1 - s_2}{\lambda} \dots \dots \dots (2)$$

Im Jahre 1904 erschien eine Arbeit von A. A. Michelson, in der er eine Formel für die Zahl  $n$  bringt. Doch war seine Ableitung nicht richtig; statt des Faktors 4, siehe Formel (3), erhielt er den Faktor 2. Die richtige Formel wurde von L. Silberstein (1921) abgeleitet; obwohl seine langen und komplizierten Überlegungen auf eine gewisse Kritik von A. C. Lunn stießen, ist die Formel doch richtig. Diese für uns grundlegende Formel hat folgende Gestalt

$$n = \frac{4 \omega S}{c \lambda} \dots \dots \dots (3)$$

wo  $\omega$ ,  $S$  und  $\lambda$  den bereits erwähnten Sinn haben und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit bedeutet. In verschiedenen Abhandlungen, die 1925 erschienen sind, nachdem Michelson über die Resultate seines neuen Versuches berichtet hatte, z. B. in den von J. H. Jeans und E. Freundlich, ist eine Ableitung der Formel (3) nur für den einfachsten Fall eines kreisförmigen Umrisses, der um seinen Mittelpunkt rotiert, gegeben.

Fig. 89.



Wir wiederholen diese ganz elementare Ableitung. Es bedeute  $r$  (Fig. 89) den Radius des Kreises; die Strahlen gehen vom Punkte  $A$  nach beiden Seiten aus. Während das Licht den ganzen Kreis umläuft, wird der Punkt  $A$ , wo man die Banden beobachtet, sich nach  $B$  verschieben; es sei  $AB = \sigma$ . Dann ist offenbar  $s_1 = s + \sigma$ ,  $s_2 = s - \sigma$  und es ergibt (2)

$$n = \frac{2 \sigma}{\lambda} \dots \dots \dots (4)$$

Ist  $v$  die lineare Geschwindigkeit des Punktes  $A$ , so ist  $v = r\omega$ . Andererseits haben wir, wenn  $c$  die Lichtgeschwindigkeit bedeutet,

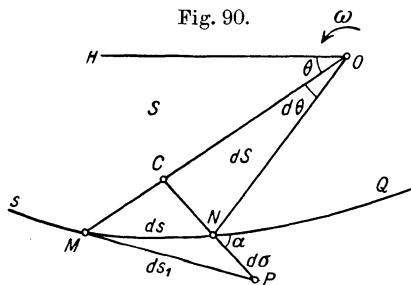
$$\frac{\sigma}{s} = \frac{v}{c} \quad \text{oder} \quad \frac{\sigma}{2\pi r} = \frac{r\omega}{c} \dots \dots \dots (4a)$$

Nehmen wir daraus  $\sigma$  und setzen es in (4) ein, so erhalten wir, da  $\pi r^2 = S$  ist,

$$n = \frac{4\omega S}{c\lambda} \dots \dots \dots (4b)$$

und dies ist, für den Spezialfall, die Formel (3).

Wir wollen jetzt die Formel (3) für einen beliebigen Umriss, wie er in Fig. 88 dargestellt ist, ableiten. Zu diesem Zwecke geben wir in Fig. 90 irgend einen Abschnitt des Umrisses, und es sei  $M$  ein Punkt auf diesem Abschnitt. Wir



denken uns den ganzen Umriss in sehr kleine Teile zerlegt, und es sei  $MN = ds$  einer von diesen Teilen. Wäre der Umriss unbeweglich, so würde der Strahl von  $M$  nach  $N$  den Weg  $MN = ds$  durchlaufen. Während jedoch der Strahl vom Punkte  $M$  des Umrisses bis zum Punkte  $N$  desselben Umrisses wandert, hat sich der

Punkt  $N$ , der um  $O$  mit einer Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  rotiert, bis zu einem gewissen Punkte  $P$  bewegt, wo  $NP \perp NO$  ist; es sei  $NP = d\sigma$ . Es ist klar, daß  $d\sigma$  gegenüber  $ds$  eine sehr kleine Größe ist, so daß die Proportionen in der Fig. 90 der Wirklichkeit durchaus nicht entsprechen. Der wahre Weg des Strahles (im unbeweglichen Äther!) wird längs einer Linie  $MP = ds_1$  erfolgen; diese Linie bildet ein Element des wahren Weges  $s_1$ , den der Strahl längs des Umrisses in der Rotationsrichtung des ganzen Systems zurücklegt. Den Rotationswinkel  $\theta$  wollen wir von einer beliebigen Geraden  $OH$  zählen; dann ist  $\angle MON = d\theta$ . Die Fläche  $MON = dS$  ist ein Element der ganzen Fläche  $S$ , die vom Umriss  $s$  eingeschlossen wird. Den Bogen  $NP$  verlängern wir bis zum Punkte  $C$ ; wir bezeichnen ferner den Winkel zwischen den Bögen  $CNP$  und  $MNP$  mit  $\alpha$ . Das unendlich kleine Dreieck  $MNP$  ergibt

$$ds_1^2 = ds^2 + d\sigma^2 + 2 ds d\sigma \cos \alpha$$

oder, wenn man das zweite Glied rechts vernachlässigt,

$$ds_1^2 = ds^2 \left( 1 + 2 \frac{d\sigma}{ds} \cos \alpha \right) \dots \dots \dots (5)$$

Im Nenner des Bruches kann man  $ds_1$  an Stelle von  $ds$  setzen; es ist aber

$$\frac{d\sigma}{ds_1} = \frac{v}{c} \dots \dots \dots (5 a)$$

wo  $v$  die lineare Geschwindigkeit des Punktes  $N$ , oder, was dasselbe ist, des Punktes  $M$  bedeutet, so daß

$$v = r\omega \dots \dots \dots (5 b)$$

ist. Es sei noch bemerkt, daß

$$ds \cos \alpha = CN = r d\theta \dots \dots \dots (5 c)$$

ist.

Zieht man die Wurzel aus (5) und setzt (5 a) ein, das gleich  $\frac{d\sigma}{ds}$  ist, so erhält man

$$ds_1 = ds + \frac{v}{c} ds \cos \alpha \dots \dots \dots (5 d)$$

Setzt man jetzt (5 b) und (5 c) ein, so gewinnt man

$$ds_1 = ds + 2 \frac{\omega}{c} \cdot \frac{1}{2} r^2 d\theta.$$

Es ist aber

$$\frac{1}{2} r^2 d\theta = dS$$

und daher

$$ds_1 = ds + \frac{2\omega}{c} dS \dots \dots \dots (6)$$

Summiert man über den ganzen Umriß, so hat man

$$s_1 = s + \frac{2\omega S}{c} \dots \dots \dots (7)$$

Auf analoge Weise erhalten wir für die Weglänge  $s_2$  des Strahles, der den Umriß im Uhrzeigersinn durchläuft,

$$s_2 = s - \frac{2\omega S}{c} \dots \dots \dots (7 a)$$

Jetzt ergibt Formel (2), die offenbar in Kraft bleibt, für die Zahl  $n$  der Banden, um die sich das Bandensystem infolge der Rotation des Umrisses verschiebt,

$$n = \frac{4\omega S}{c\lambda} \dots \dots \dots (8)$$

d. h. die Formel (3), die wir auf diese Weise für einen Umriß von beliebiger Form abgeleitet haben. Es ist interessant, daß diese Verschiebung gar nicht von der Form der Kurve, die den Umriß bildet, abhängt, sondern nur von der Größe der Fläche, die der Umriß einschließt.



**§ 2. Die Beschreibung des Versuches.** Nehmen wir an, die Fläche  $S$ , von der im letzten Paragraphen die Rede war, befinde sich auf der Erdoberfläche und die Rotation  $\omega$  werde durch die Rotation der Erde um ihre Achse hervorgerufen. Die Winkelgeschwindigkeit der Erdumdrehung bezeichnen wir mit  $\Omega$ , die geographische Breite des Ortes, wo sich  $S$  befindet, mit  $\varphi$ . Es ist aus der elementaren Kinematik bekannt, daß die Bewegung der Fläche  $S$  in jedem gegebenen Augenblick sich aus einer translatorischen und einer rotatorischen  $\omega$  um den durch  $S$  hindurchgehenden Radius der Erde zusammensetzt, wobei

$$\omega = \Omega \sin \varphi \dots \dots \dots (9)$$

ist. Dies ist derselbe Sinus, der in der Foucauldschen Pendelformel vorkommt. Setzt man (9) in (8) ein, so erhält man

$$n = \frac{4 \Omega S}{c \lambda} \sin \varphi \dots \dots \dots (10)$$

Angenommen, es bestehe eine Möglichkeit, die Interferenzbanden unter solchen Umständen zu beobachten, bei denen die Erdrotation keine Verschiebung der Banden hervorruft, und darauf unter anderen, bei denen sich der Einfluß der Erdrotation auf die Lage der Banden geltend machen kann. Dann muß eine Verschiebung auftreten, deren Größe sich aus der Formel (10) bestimmt. Wir nehmen als Zeiteinheit die Sekunde und als Längeneinheit das Kilometer. Dann ist

$$\Omega = \frac{2 \pi}{24 \cdot 3600} \dots \dots \dots (11)$$

Statt  $S$  schreiben wir  $S$  (qkm), d. h. wir drücken die Fläche  $S$  in Quadratkilometern aus. Für die Lichtgeschwindigkeit  $c$  muß dann

$$c = 3 \cdot 10^5 \text{ km pro Sekunde} \dots \dots \dots (12)$$

gesetzt werden.

Auch die Wellenlänge  $\lambda$  muß in Kilometern ausgedrückt werden. In der Annahme,  $\lambda$  sei in Einheiten  $\mu$  gegeben, müssen wir

$$\lambda = 10^{-9} \lambda (\mu) \dots \dots \dots (13)$$

setzen.

Wenn man nun (11), (12) und (13) in (10) einsetzt, so erhält man

$$n = 0,9696 \frac{S \text{ (qkm)}}{\lambda (\mu)} \sin \varphi \dots \dots \dots (14)$$

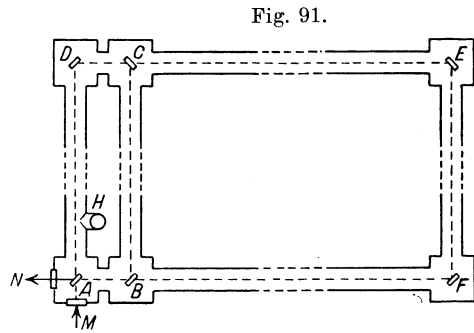
Wir gehen jetzt zur Geschichte des neuen Versuches von A. A. Michelson über. Die Theorie desselben wurde, wie gesagt, von Michelson zum ersten Male 1904 entwickelt, doch ergab seine Ableitung in der Formel (10) den Faktor 2 statt 4. Wir bemerken, daß Michelson bei der Ableitung seiner Formel einen Umriß in Gestalt eines Recht-

ecks betrachtete, dessen Seite parallel zum Meridian und zum Parallelkreis lagen. Wie wir sahen, spielt die Form des Umrisses keine Rolle.

Die ersten Versuche wurden von Michelson 1923 auf dem Berge Mount Wilson ausgeführt. Mit Hilfe von Spiegeln ließ er die Strahlen den Umriß in zwei entgegengesetzten Richtungen umlaufen. Die Strahlen gingen auf weiten Entfernungen durch freie Luft, die stets mehr oder weniger unruhig ist; infolgedessen konnte man nur eine halbe Stunde lang vor und nach Sonnenuntergang die Interferenzbanden beobachten. Die Banden waren aber sogar unter den günstigsten Bedingungen derart beweglich, sie zitterten so stark, daß von genauen Messungen keine Rede sein konnte. Darauf unternahm Michelson eine neue Arbeit, indem er ein System von Rohren konstruierte, aus denen die Luft evakuiert werden konnte und in denen die Ausbreitung der Strahlen stattfand.

In der schematischen Fig. 91 ist die Anordnung der Röhren gezeigt, die einen rechteckigen Umriß  $A F E D A$  von der Länge  $s$ , der die Fläche  $S$  einschließt, bilden;

von dem Ergänzungsrohr  $BC$  wird weiter unten die Rede sein. Die Röhren sind sehr lang und daher ihre Mittelteile nur punktiert angedeutet; auch die Strahlenwege sind punktiert. An den Stellen  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$ ,  $E$  und  $F$  befinden sich Räume, durch die die Röhren hindurchgehen, und in denen die Beobachter Platz finden; die Hauptbeobachtungen werden in  $A$  angestellt. Die Lichtquelle befindet sich in  $M$ . Im ganzen sind sechs Spiegel vorhanden; die Spiegel  $A$  und  $B$  sind leicht vergoldet; der Spiegel  $C$  ist versilbert, so daß diese drei Spiegel einen Teil der Strahlen reflektieren und einen Teil durchlassen. Die Spiegel  $D$ ,  $E$  und  $F$  sind stark versilbert und dienen nur zur Reflexion. Alle Stellen, an denen sich Spiegel befinden, sind durch ein Telephonnetz miteinander verbunden. In  $H$  zweigt ein Rohr nach den Pumpen ab, die die Luft aus dem Rohrsystem pumpen. Ein von der Quelle  $M$  ausgehender Strahl tritt durch ein Fensterchen in das Rohr und trifft auf den Spiegel  $A$ , wo er sich spaltet. Der eine Strahl wird in  $A$  reflektiert und nimmt den Weg  $A F E D A$ ; er wird dann von  $A$  reflektiert und tritt durch ein Fensterchen in Richtung  $A N$  aus, wo die Beobachtung mit Hilfe eines Fernrohres stattfindet. Der andere Strahl, der durch  $A$  hindurchgeht, nimmt die Richtung  $A D E F A$ ; er



geht durch den Spiegel  $A$  und tritt gleichfalls in Richtung  $AN$  aus, so daß man in  $N$  Interferenzbanden erhalten kann.

Die Abmessungen sind folgende: die Röhren sind 12 zöllig;  $AF = DE = 2011$  engl. Fuß  $= 613$  m;  $AD = FE = 1113$  engl. Fuß  $= 339$  m. Daraus ergibt sich der Umriß zu  $s = 1904$  m und die Fläche zu

$$S = 0,208 \text{ km}^2 \dots\dots\dots (15)$$

Die Röhren wurden mit Hilfe einer Pumpe evakuiert, die von einem 50-PS-Motor bedient wurde. Der Luftdruck wurde auf einen halben Zoll Quecksilbersäule gebracht. Dabei waren die Interferenzbanden vollkommen unbeweglich. Der Lichtstrahl umläuft den ganzen Umriß in  $6 \cdot 10^{-6}$  sec.

Die erste Veröffentlichung über den neuen Versuch geschah in Form eines Briefes von A. A. Michelson vom 21. März 1925 an die Zeitschrift „Nature“ vom 18. April. Darauf erschienen im „Astrophysical Journal“ (Aprilnummer 1925) zwei Abhandlungen; der Autor der ersten ist A. A. Michelson, die Verfasser der zweiten A. A. Michelson und H. G. Gale. Diese Abhandlungen zeichnen sich durch ungewöhnliche Kürze aus; die erste enthält weniger als zwei Seiten, die zweite nicht über  $3\frac{1}{2}$  Seiten Text. Die erste Abhandlung enthält Daten zur Geschichte des Versuchs, und ganz genau (bis auf einen Cent) ist die aufgewandte Summe angegeben; es erweist sich, daß die Universität Chikago für diesen Versuch 17000 Dollar ausgeworfen hat. Die Röhren waren in Clearing, Illinois, d. h. im Staate, zu dem Chikago gehört, gelegt, doch ist die Entfernung von der Stadt nicht angegeben. Vollkommen fehlt die Angabe der Zeit, in der der Versuch ausgeführt wurde! Da der erste Brief von Michelson vom 21. März 1925 datiert ist und zu dieser Zeit alle Berechnungen gemacht waren, so muß man annehmen, daß die Beobachtungen ganz am Anfang 1925 stattgefunden haben. Es fehlen die Daten über die Zusammensetzung der Lichtquelle (Voltabogen); es ist lediglich gesagt, daß diese Quelle mit Na-Strahlen zur Bestimmung der Wellenlänge  $\lambda$  verglichen war. Diese erwies sich als gleich

$$\lambda = 0,570 \mu \dots\dots\dots (16)$$

Endlich ist die Breite  $\varphi$  von Clearing

$$\varphi = 41^\circ 46' \dots\dots\dots (17)$$

Chikago liegt auf der Breite  $41^\circ 53'$ . Setzt man die Zahlen (15), (16) und (17) in (14) ein, so erhält man

$$n = 0,236 \pm 0,002 \dots\dots\dots (18)$$

als Anzahl der Banden, um die sich das ganze Bandensystem verschieben muß, wenn man vom unbeweglichen Umriß zu dem rotierenden übergeht. Wir sahen, daß die Zahl nicht von der Form und nicht von der Lage

des Umrisses abhängt; doch erwähnt Michelson ausdrücklich, daß die Röhren  $AF$  und  $DE$  die Richtung West—Ost, und die Röhren  $AD$  und  $FE$  Süd—Nord einnahmen.

Zur experimentellen Bestimmung der Zahl  $n$  muß man die Lage der Interferenzbanden, die man im System  $ADEF A$  erhält, mit der Lage der Banden im Falle  $n = 0$  vergleichen. Einen solchen hätten wir, wenn die Rotation  $\Omega$  nicht vorhanden wäre. Doch zeigt die Formel (10), daß  $n = 0$  ist nicht nur bei  $\Omega = 0$ , sondern auch bei  $S = 0$ , oder allgemein, wenn  $S$  so klein ist, daß die Größe  $n$  vernachlässigt werden kann. Zwecks Verwirklichung dieser Bedingung ist das Ergänzungsrohr  $BC$  (Fig. 91) gelegt und sind die Spiegel  $B$  und  $C$  aufgestellt. Der große Umriß  $ADEF A$  kann durch den kleinen  $ADCB A$  ersetzt werden, dessen Fläche  $S$  verschwindend klein ist. Man hat also die Lage der Banden in den beiden Fällen zu vergleichen: wenn die Strahlen den großen und wenn sie den kleinen Umriß umlaufen. Nun ist es verständlich, daß die Einführung des enorm großen Umrisses eine neue Gangdifferenz der Strahlen mit sich bringen und überhaupt das ganze Bild, das sich dem Beobachter in  $N$  (Fig. 91) bietet, verändern muß.

A. A. Michelson verfährt folgendermaßen. Der Beobachter in  $N$  sieht (gleichviel bei welchem Umriß), zwei Abbildungen der Lichtquelle, z. B. eines erleuchteten Spaltes, die man von den zwei Strahlenbündeln erhält, die den Umriß in entgegengesetzten Richtungen umlaufen. Außerdem sieht er die Interferenzbanden im Zwischenraum zwischen den beiden Abbildungen der Quelle. Ist der kleine Umriß eingeführt, so befindet sich das zentrale Band genau in der Mitte zwischen den beiden Abbildungen der Quelle. Beim großen Umriß erblickt der Beobachter ebenfalls die beiden Abbildungen, doch sind sie gegen die beim kleinen Umriß erhaltenen mehr oder weniger verschoben. Das zentrale Band würde sich wieder genau in der Mitte zwischen den beiden Abbildungen der Quelle befinden, wenn nicht die Verschiebung  $n$  aller Banden infolge der Erdrotation stattgefunden hätte. Man erhält die gesuchte Verschiebung  $n$ , wenn man von der unmittelbar gemessenen Verschiebung der zentralen Bande, die beim Übergang vom kleinen Umriß zum großen stattfindet, die Verschiebungen der beiden Abbildungen der Quelle abzieht, die derselbe Übergang vom kleinen zum großen Umriß mit sich bringt.

Man sieht ohne weiteres ein, daß die einzelnen Messungen sich nicht durch Genauigkeit auszeichnen können. In der Tat schwanken die Resultate der einzelnen Messungen in sehr weiten Grenzen, wobei sie sich jedoch im Zwischenraum zwischen  $n = 0,15$  und  $n = 0,35$  stark häufen. Vier Messungen (von 269) ergaben ein  $n > 0,5$ , und fünf lieferten sogar ein  $n$  zwischen 0,00 und  $-0,05$ . Im ganzen

wurden von verschiedenen Beobachtern 269 Messungen ausgeführt. Sie sind in Gruppen zu 20 Messungen (einmal 26 und einmal 23) vereinigt, und es ist für jede Gruppe der mittlere Zahlenwert der Verschiebung  $n$  berechnet. Diese Mittelwerte sind in folgender Tabelle aufgeführt.

Nummer der Gruppe	Anzahl der Beobachtungen	Verschiebung der Banden	Abweichung vom Mittelwert
1	20	0,252	0,022
2	20	0,255	0,025
3	20	0,193	0,037
4	20	0,246	0,016
5	20	0,235	0,005
6	26	0,207	0,023
7	20	0,232	0,002
8	20	0,230	0,000
9	20	0,217	0,013
10	20	0,198	0,032
11	20	0,252	0,022
12	20	0,237	0,007
13	23	0,230	0,000
—	269	Mittel 0,230	Mittel 0,016

Wie man sieht, schwanken die mittleren Verschiebungen sogar für die Gruppen noch in weiten Grenzen. Das Endresultat der Beobachtungen ergab

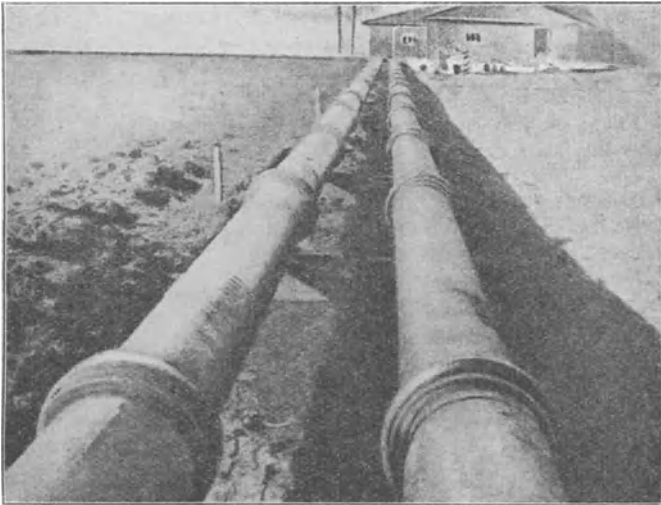
$$n = 0,230 \pm 0,005 \dots \dots \dots (19)$$

Vergleicht man diese Zahl mit der Zahl (18), die die Theorie liefert, und zieht ferner die Schwierigkeit der Beobachtungen in Betracht, so kann man nicht umhin, das Endresultat als glänzend und die Übereinstimmung des Versuchs mit der Theorie als vollkommen anzuerkennen. Einen Begriff von der Großartigkeit des Aufbaus kann man sich aus der Fig. 92 bilden, wo die beiden Rohre  $AD$  und  $BC$  der Fig. 91 zu sehen sind; im Hintergrunde sieht man ein Häuschen, das offenbar in  $A$  liegt, sowie das Rohr  $AF$ .

Der neue Versuch von A. A. Michelson hat einen neuen Beweis für die Rotation der Erde um ihre Achse gebracht, doch nicht darin liegt, wie gesagt, seine Bedeutung. Er beweist, daß der Äther an der Oberfläche der Erde an ihrer Rotation nicht teilnimmt. Wie man dies vom Standpunkt der Relativitätstheorie zu verstehen hat, ist in § 1 gesagt. Es genügt ein Blick auf die Fig. 89 und auf die Ableitung der Formel (4b), um sich von der Richtigkeit des Gesagten zu überzeugen. Wir hatten ja angenommen, daß der vom Punkte  $A$  (Fig. 89) ausgehende Strahl, der den ganzen Kreis gegen den Uhrzeiger durchläuft, wieder zum Punkte  $A$  gelangt, nachdem er einen Weg gleich

$2\pi r$  zurückgelegt hat. Da aber die Brennpunktsebene, in der die Interferenzbanden beobachtet werden, in dieser Zeit von  $A$  nach  $B$ , wo  $AB = \sigma$  ist, übergeht, so muß der Strahl, um diese Ebene einzuholen, noch einen Weg  $\sigma$  zurücklegen. Würde sich der Äther mit der Erde bewegen, so würde der Strahl auf seinem ganzen Wege mit dem

Fig. 92.



Röhrensystem zusammen mitgerissen werden und hätte den Punkt  $B$  in der Zeit  $2\pi r:c$ , wo  $c$  die Lichtgeschwindigkeit ist, erreicht. Der Versuch von A. A. Michelson hat bewiesen, daß in der Zeit  $2\pi r:c$  nach seinem Austreten aus  $A$  der Strahl wieder nach  $A$  gelangt und nicht nach  $B$ , woraus eben folgt, daß er, oder, was auf dasselbe herauskommt, der Äther von der Erde nicht mitgerissen wird. Auf diese Weise erscheint dieser Versuch als eine neue Bestätigung der Grundlagen der Relativitätstheorie.

#### Literatur.

Zu § 1 und § 2.

- A. A. Michelson: Phil. Mag. (6) **8**, 716, 1904.  
 L. Silberstein: Journ. Opt. Soc. Amer. **5**, 291, 1921.  
 A. C. Lunn: Journ. Opt. Soc. Amer. **6**, 112, 1922.  
 A. A. Michelson: Nature **115**, 566, 1925; Astrophys. Journ. **61**, 137, 1935.  
 A. A. Michelson und H. G. Gale: Astrophys. Journ. **61**, 140, 1925.  
 J. Larmor: Nature **115**, 368, 1925.  
 J. H. Jeans: Nature **115**, 368, 1925.  
 C. Runge: Naturwissensch. 1925, S. 440.  
 E. Freundlich: Naturwissensch. 1925, S. 485.

## Siebzehntes Kapitel.

### Die elektromagnetische Spektroskopie der Metalle<sup>1)</sup>.

**§ 1. Einführung. Die Grundformeln.** In diesem Kapitel betrachten wir das Verhältnis des Stoffes, in erster Linie der magnetischen Metalle, zu den elektromagnetischen Wellen von verschiedener Länge, d. h. die Ausbreitung und die Absorption dieser Wellen in Metallen, ihre Reflexion usw., und zwar hauptsächlich in bezug auf die Abhängigkeit der verschiedenen Koeffizienten, die die Ausbreitung der Welle charakterisieren, von der Periode. Diese Koeffizienten, die man als Funktionen der Wellenlänge oder der Periode betrachtet, nennt man zuweilen passive Spektren. Die optischen Eigenschaften der Metalle wurden in Bd. IV, 2 (erste Auflage), Kap. 7, § 12 besprochen, wo auch die Übereinstimmung der Theorie mit dem Versuch im sichtbaren und im infraroten Teile des Spektrums gezeigt wurde. In vorliegendem Kapitel soll diese Frage auf der breiteren Basis, die sie in den letzten Jahren in den Arbeiten der Moskauer Schule gewonnen hat, betrachtet werden.

Die elektrische ( $Q$ ) und die magnetische ( $B$ ) Induktion in einem Stoff wird durch die Formeln ausgedrückt:

$$Q = \varepsilon E \quad \text{und} \quad B = \mu H \dots \dots \dots (1)$$

wo  $\varepsilon$  und  $\mu$  die Induktionskoeffizienten sind. Zur Verallgemeinerung kann man  $\varepsilon$  und  $\mu$  mit dem Buchstaben  $\alpha$ , und  $E$  und  $H$  mit  $A$  bezeichnen. Dann erhalten wir für die Induktion ( $C$ ), die durch den Erreger  $A$  bedingt ist, den allgemeinen Ausdruck

$$C = \alpha A \dots \dots \dots (2)$$

Üblicherweise nimmt man bei Betrachtung von Prozessen im Stoff, die durch die Maxwell'schen Gleichungen bestimmt werden, an, daß  $\alpha$  (d. h.  $\varepsilon$  und  $\mu$ ) von  $A$  nicht abhängt, was bei schwachen Feldern  $E$  und  $H$  zutrifft. Unsere Ableitungen, die nun folgen sollen, werden wir auf dieser letzteren Annahme aufbauen. Bei einer periodischen, sinusförmigen Veränderung des Vektors  $A$  können wir schreiben:

$$A = A_0 \sin 2\pi \frac{t}{T} \dots \dots \dots (3)$$

---

<sup>1)</sup> Dieses Kapitel ist von Prof. W. K. Arkadjeff (Moskau) verfaßt.

Bleibt die Induktion hinter dem Felde nicht zurück, so ist

$$C = \alpha A_0 \sin 2\pi \frac{t}{T}.$$

Findet aber ein Zurückbleiben statt, so wird die Induktion durch eine andere Formel ausgedrückt, und zwar durch

$$C = \alpha A_0 \sin 2\pi \frac{t}{T} - \beta' A_0 \cos 2\pi \frac{t}{T} \dots \dots \dots (4)$$

wo  $\beta'$  ein Koeffizient ist; er bestimmt den Winkel  $\delta_C$ , um den die Induktion zurückbleibt, folgendermaßen:

$$\text{tg } \delta_C = \frac{\beta'}{\alpha} \dots \dots \dots (5)$$

so daß

$$C = r A_0 \sin \left( 2\pi \frac{t}{T} - \delta_C \right)$$

wird, wo (Bd. I)

$$r = \sqrt{\alpha^2 + \beta'^2} \dots \dots \dots (5a)$$

ist.

Die Koeffizienten  $\alpha$ ,  $\beta'$  und  $r$  kann man entsprechend als den elastischen, den Reibungs- und den vollen Koeffizienten der Induktion bezeichnen. Die Annahme, daß die Phase der Induktion hinter der Feldphase zurückbleibt, ist die einzige von W. K. Arkadjeff eingeführte Erweiterung der gewöhnlichen Annahmen bezüglich der Formeln (1) und (2). Sie ist vollkommen berechtigt, denn bekanntlich bleibt die Induktion sowohl im Dielektrikum als auch in ferromagnetischen Stoffen hinter dem Feld zurück; im ersten Falle bedingt dies die sogenannte dielektrische Hysterese und den „dielektrischen Verlustwinkel“, im zweiten die magnetische Hysterese. Bei raschen Schwingungen, von der Ordnung der molekularen, haben wir im Innern des Stoffes Resonanzerscheinungen der elektrischen und magnetischen Zentren, die ihrerseits die Phasendifferenz der Induktion  $C$  und des Erregers  $A$  bedingen. Der allgemeine Ausdruck für die Polarisation des Mediums  $P$  hat die Gestalt (Bd. IV, 1, zweite Auflage, Kap. 1)

$$P = \frac{C - A}{4\pi} \dots \dots \dots (6)$$

Im Falle der zurückbleibenden Induktion haben wir:

$$P = \frac{A}{4\pi} \left[ (\alpha - 1) \sin 2\pi \frac{t}{T} - \beta' \cos 2\pi \frac{t}{T} \right].$$

Das Zurückbleiben der Polarisation bestimmt sich durch den Ausdruck

$$\text{tg } \delta_P = \frac{\beta'}{\alpha - 1} \dots \dots \dots (7)$$



und die Amplitude durch

$$P_0 = \frac{\sqrt{(\alpha - 1)^2 + \beta'^2}}{4\pi} A_0 \dots \dots \dots (8)$$

Findet die hier betrachtete Nacheilung der Induktion statt, so erhalten der elektrische und der magnetische Verschiebungsstrom den gleichen mathematischen Ausdruck, der zu einer symmetrischen Form der beiden Grundgleichungen von Maxwell für den Fall der sinusförmigen Prozesse führt. Die Dichte des Verschiebungsstromes wird durch die Formel ausgedrückt (Bd. IV, 1, zweite Auflage, Kap. 2)

$$j = \frac{1}{4\pi} \frac{dC}{dt}.$$

Auf Grund von (4) und (3) haben wir

$$j = \frac{\alpha}{4\pi} \frac{dA}{dt} + \frac{\beta'}{2T} A_0 \sin 2\pi \frac{t}{T}.$$

Setzen wir  $A$  aus (3) ein, so finden wir

$$j = \frac{\alpha}{4\pi} \frac{dA}{dt} + \beta A,$$

wo

$$\beta = \frac{\beta'}{2T}$$

ist.

Vergleicht man den vorhergehenden Ausdruck mit dem Ausdruck für die Dichte des elektrischen Stromes in einem unvollkommenen Isolator (Bd. IV, 2, erste Auflage, Kap. 3)

$$G = \frac{\epsilon}{4\pi} \frac{dE}{dt} + \sigma E,$$

so bemerkt man, daß  $\beta$  der elektrischen Leitfähigkeit im Falle der elektrischen Prozesse entspricht. Es behält diesen Namen bei der Betrachtung der Polarisation der Dielektrika in variablen Feldern. Im Falle der Magnetisierungsprozesse erhält der Koeffizient  $\beta$  den Namen magnetische Leitfähigkeit und wird mit  $\varrho$  bezeichnet. In diesem Falle erhalten wir für die Dichte des magnetischen Stromes den Ausdruck

$$G_m = \frac{\mu}{4\pi} \frac{dH}{dt} + \varrho H.$$

Die Maxwell'schen Gleichungen erhalten nun folgende Gestalt

$$\frac{\epsilon}{c} \frac{dE}{dt} + \frac{4\pi\sigma}{c} E = \text{curl } H \dots \dots \dots (A)$$

$$\frac{\mu}{c} \frac{dH}{dt} + \frac{4\pi\varrho}{c} H = - \text{curl } E \dots \dots \dots (B)$$

Der hier eingeführte Koeffizient  $\sigma$  kann die Summe der Koeffizienten der „wahren Leitfähigkeit“ und der „Polarisations-Leitfähigkeit“, die durch das Zurückbleiben der Induktion bedingt wird, darstellen. Daher gilt die erste Gleichung für Dielektrika ohne Zurückbleiben der Induktion, doch mit wahrer Leitfähigkeit und für Dielektrika, die gar keine Leitfähigkeit, doch zurückbleibende Polarisation besitzen, sowie für solche, die diese beiden Eigenschaften in sich vereinigen. Da es keine wahre magnetische Leitfähigkeit gibt, so gilt die zweite Gleichung nur für Körper mit zurückbleibender magnetischer Induktion. Damit  $\sigma = 0$  wird, darf es weder Zurückbleiben noch wahre elektrische Leitfähigkeit geben; damit  $\rho = 0$  wird, darf wiederum kein Zurückbleiben der magnetischen Induktion statthaben. Letzteres gilt praktisch stets, mit Ausnahme der ferromagnetischen Körper. Wir sehen, daß der Verlauf der sinusförmigen elektromagnetischen Prozesse in einem homogenen und einem isotropen Medium mit zurückbleibender Induktion im allgemeinen Fall durch die vier Koeffizienten

$$\varepsilon, \sigma, \mu \text{ und } \rho$$

bestimmt wird. Ein solches Medium wollen wir ein bikomplexes nennen.

In Bd. IV, 2 (erste Auflage), Kap. 3, § 6 und Kap. 7, § 7 wurde der Prozeß der Ausbreitung eines Feldes in einem Medium, das nach Maxwell durch die drei Koeffizienten  $\varepsilon, \sigma$  und  $\mu$  charakterisiert wird, betrachtet. Hier soll eine allgemeinere Ableitung gebracht werden, die annimmt, daß das Medium durch vier Koeffizienten und die Prozesse in ihm durch die symmetrischen Gleichungen (A) und (B) charakterisiert werden. Differenziert man die Gleichung (A) nach  $t$ , so findet man

$$\frac{\varepsilon}{c} \frac{d^2 E}{dt^2} + \frac{4\pi\sigma}{c} \frac{dE}{dt} = \text{curl} \frac{dH}{dt} \dots \dots \dots (9)$$

Wir nehmen den Curl von (B):

$$\frac{\mu}{c} \text{curl} \frac{dH}{dt} + \frac{4\pi\rho}{c} \text{curl} H = - \text{curl} \text{curl} E = - \text{grad} \text{div} E + \Delta E.$$

Die Dichte der freien Ladungen ist von der Betrachtung ausgeschlossen; daher ist

$$\text{div} E = 0$$

und

$$\frac{\mu}{c} \text{curl} \frac{dH}{dt} + \frac{4\pi\rho}{c} \text{curl} H = \Delta E.$$

Ziehen wir die Gleichung (A) in Betracht, so finden wir

$$\frac{\mu}{c} \text{curl} \frac{dH}{dt} + \frac{4\pi\rho\varepsilon}{c^2} \frac{dE}{dt} + \frac{16\pi^2\rho\sigma}{c^2} E = \Delta E.$$

Multipliziert man (9) mit  $\frac{\mu}{c}$  und setzt dort aus der letzten Gleichung  $\frac{\mu}{c} \operatorname{curl} \frac{dH}{dt}$  ein, so erhält man

$$\frac{\varepsilon \mu}{c^2} \frac{d^2 E}{dt^2} + \frac{4\pi}{c^2} (\sigma \mu + \varepsilon \rho) \frac{dE}{dt} + \frac{16\pi^2 \sigma \rho}{c^2} E = \Delta E \quad \dots (10)$$

Hat die Abhängigkeit der Größen  $E$  oder  $H$  von der Zeit die Form

$$E = E_0 c^i \frac{t}{\tau}, \quad \text{wo } \tau = \frac{T}{2\pi},$$

so wird

$$\frac{dE}{dt} = -i\tau \frac{d^2 E}{dt^2}, \quad E = -\tau^2 \frac{d^2 E}{dt^2}.$$

Setzt man diese Werte in (10) ein, so findet man

$$\frac{\varepsilon' \mu'}{c^2} \frac{d^2 E}{dt^2} = \Delta E$$

und entsprechend

$$\frac{\varepsilon' \mu'}{c^2} \frac{d^2 H}{dt^2} = \Delta H,$$

wobei

$$\varepsilon' = \varepsilon - i\sigma', \quad \sigma' = 2\sigma T \quad \text{und} \quad \mu' = \mu - i\rho', \quad \rho' = 2\rho T \quad (11)$$

sind.

Die beiden letzten Differentialgleichungen sind ähnlich den Gleichungen der elektromagnetischen Wellen, die sich im Dielektrikum ausbreiten (Bd. IV, 2, erste Auflage, Kap. 3, § 5); nur ist hier, wie auch im Medium mit einer elektrischen Leitfähigkeit, der tatsächliche Koeffizient für das Zeitdifferential durch eine komplexe Größe ersetzt (Bd. IV, 2, erste Auflage, Kap. 7, § 6). Nimmt man an, daß sich in Richtung  $Z$  eine ebene linear polarisierte Welle ausbreitet und daß  $OX$  die Richtung des elektrischen und  $OY$  des magnetischen Vektors ist, so erhält man

$$\frac{\varepsilon' \mu'}{c^2} \frac{d^2 X}{dz^2} = \frac{d^2 X}{dz^2} \quad \dots \dots \dots (12)$$

Als Integral dieser Gleichung erscheint die Funktion

$$X = X_0 e^{\frac{i}{\tau} \left[ t - \frac{z}{c} (n - ik) \right]} \quad \dots \dots \dots (13)$$

deren reeller Teil

$$X = X_0 e^{-\frac{2\pi k}{cT} z} \cdot \cos 2\pi \left( \frac{t}{T} - \frac{nz}{cT} \right) \quad \dots \dots \dots (14)$$

ist. Hier sind  $n$  der Brechungsexponent und  $k$  der Absorptionskoeffizient. Nimmt man die zweiten Ableitungen von (13) und setzt sie in (12) ein, so findet man

$$(n - ik)^2 = \epsilon' \mu' = (\epsilon - i\sigma') (\mu - i\varrho') \dots \dots \dots (15)$$

Öffnet man nun die Klammern und trennt den reellen Teil vom imaginären, so hat man

$$2n^2 = r_e r_m + \epsilon \mu - \sigma' \varrho' \dots \dots \dots (16)$$

$$2k^2 = r_e r_m - \epsilon \mu + \sigma' \varrho' \dots \dots \dots (17)$$

wo

$$r_e = \sqrt{\epsilon^2 + \sigma'^2} \quad \text{und} \quad r_m = \sqrt{\mu^2 + \varrho'^2} \dots \dots \dots (18)$$

ist. Daraus erhält man leicht die Ausdrücke für  $n$  und  $k$ , die alle möglichen Fälle umfassen.

1. Die Größe  $\sigma$  für Quecksilber bei  $0^\circ$  ist gleich  $9,58 \cdot 10^{15}$  CGS el.-st. Einheiten und für andere Metalle ist  $\sigma$  noch größer. Daher kann man für nicht zu kleine  $\lambda$ , z. B. in infraroten Strahlen, annehmen, daß  $\epsilon$  gegenüber  $\sigma'$  verschwindet und daß  $r_e = \sigma'$  ist; aus demselben Grunde verschwindet  $\epsilon \mu$  gegenüber  $\sigma' \varrho'$ .

Aus (16) und (17) finden wir

$$2n^2 = \sigma' (r_m - \varrho') \dots \dots \dots (19)$$

$$2k^2 = \sigma' (r_m + \varrho') \dots \dots \dots (20)$$

Diese Ausdrücke nehmen bei  $\varrho' = 0$  die Gestalt an

$$2n^2 = \sigma' \mu \dots \dots \dots (21)$$

$$2k^2 = \sigma' \mu \dots \dots \dots (22)$$

und führen zu der in der gewöhnlichen Metalloptik gut bekannten Formel (Bd. IV, 2, erste Auflage, Kap. 7, § 10)

$$n^2 = k^2 = \sigma \mu T.$$

Vergleicht man (19) mit (21), so findet man, daß in den Ausdrücken (19) und (20) an Stelle der üblichen Permeabilität  $\mu$  die Doppelglieder  $r_m \mp \varrho'$  stehen, die man scheinbare Permeabilität  $\mu_n$  und  $\mu_k$  nennt, so daß

$$2n^2 = \sigma' \mu_n \dots \dots \dots (23)$$

$$2k^2 = \sigma' \mu_k \dots \dots \dots (24)$$

wird, wo

$$\mu_n = \sqrt{\mu^2 + \varrho'^2} - \varrho' \quad \text{und} \quad \mu_k = \sqrt{\mu^2 + \varrho'^2} + \varrho' \dots \dots (25)$$

sind.

Gegenwärtig finden diese Ausdrücke  $\mu_n$  und  $\mu_k$  auch in der theoretischen Elektrotechnik Verwendung.

2. Im Falle der gewöhnlichen Dielektrika und Halbleiter sind  $\mu = 1$  und  $\varrho = 0$ . Die Gleichungen (16) und (17) ergeben in diesem Falle

$$2n^2 = r_e + \epsilon \dots \dots \dots (26)$$

$$2k^2 = r_e - \epsilon \dots \dots \dots (27)$$

Bei  $\sigma = 0$  resultieren daraus die bekannten Eigenschaften der vollkommenen Dielektrika  $n^2 = \epsilon$  und  $k = 0$ .

Aus den verallgemeinerten Gleichungen von Maxwell (A) und (B) erhält man folgenden allgemeinen Ausdruck für den Reflexionskoeffizienten einer ebenen elektromagnetischen Welle von der Periode  $T$ , die auf die ebene Oberfläche eines bikomplexen Mediums normal auftrifft:

$$K = \frac{(n - \mu)^2 + (k - \rho')^2}{(n + \mu)^2 + (k + \rho')^2} \dots \dots \dots (28)$$

In diesem Ausdruck sind als Spezialfälle alle früher betrachteten Formeln für  $K$  einbegriffen.

1. Für ein Dielektrikum haben wir gewöhnlich  $\mu = 1$  und  $\rho = 0$ ; aus (11) folgt  $\rho' = 0$ . Hieraus findet man den bekannten Ausdruck für das absorbierende nicht-magnetische Medium:

$$K = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2},$$

woraus man bei  $k = 0$  die Fresnelsche Formel (Bd. IV, 2, erste Auflage, Kap. 7, § 8) für durchsichtige Körper erhält.

2. Für Metalle im Gebiet der langen infraroten Wellen und der noch längeren Hertzschen Strahlen ist  $\sigma'$ , wie wir sahen, sehr groß; es sind daher, siehe (19) und (20),  $n$  und  $k$  auch sehr groß. Öffnen wir die Klammern in (28), so können wir schreiben

$$K = 1 - 4 \frac{n\mu + k\rho'}{n^2 + k^2}.$$

Aus (23) und (24) und aus  $\mu^2 = \mu_k \mu_n$  und  $\mu_n + \mu_k = 2r_m$ , welches aus (25) folgt, erhalten wir

$$K = 1 - 2 \sqrt{\frac{\mu_k}{\sigma T}} \dots \dots \dots (29)$$

**§ 2. Die elektrische und die magnetische Spektroskopie.** Stellt man die Formeln (26) und (27) den (19) und (20), die wir für ferromagnetische Metalle haben, gegenüber, so findet man, daß in Halbleitern die Ausbreitung der Wellen durch Funktionen von der Gestalt

$$r \pm \alpha \dots \dots \dots (30)$$

und in magnetischen Metallen durch Funktionen  $\sigma'$  und

$$r \pm \beta' \dots \dots \dots (31)$$

bestimmt wird. Die ersten hängen vom Verhalten der Koeffizienten  $\epsilon$  und  $\sigma$  in Wellen von dieser oder jener Periode ab, die letzteren vom Verhalten der Koeffizienten  $\mu$  und  $\rho$ . Den Verlauf dieser Größen, sowie ihrer Funktionen, in Abhängigkeit von  $T$  oder  $\lambda$  nennt man ihr Spektrum.

Als eines von solchen Spektren erscheint das Spektrum  $k = \sqrt{\frac{r_\epsilon - \epsilon}{2}}$ ,

das eine Art Absorptionsspektrum darstellt. Die hier betrachteten Spektren heißen passive zum Unterschied von den aktiven oder Emissionsspektren.

Die elektrischen Koeffizienten  $\varepsilon$ ,  $\sigma$ ,  $r_e$  usw. ergeben elektrische, die magnetischen Koeffizienten  $\mu$ ,  $\rho$ ,  $r_m$ ,  $\mu_k$  usw. magnetische Spektren. Die ersten beeinflussen unmittelbar den elektrischen Vektor der elektromagnetischen Welle, die zweiten ihren magnetischen Vektor. Die Erforschung des Verlaufs dieser oder jener Koeffizienten bildet den Gegenstand der elektromagnetischen Spektrologie. Diese umfaßt das Verhalten der Materie im ganzen enormen Gebiet der elektromagnetischen Wellen von  $\lambda = \infty$  bis zu den Röntgenstrahlen. Der Einfluß der elektrischen Koeffizienten des Stoffes auf den Durchgang der elektromagnetischen Wellen wird bereits seit langer Zeit erforscht und bestimmt sich aus der gewöhnlichen, im Spezialfall aus der optischen Dispersion und Absorption. Dieses Gebiet der elektromagnetischen Spektroskopie kann man als elektrische Spektroskopie bezeichnen. Der Einfluß der magnetischen Koeffizienten auf den Durchgang der elektromagnetischen Wellen bildet den Gegenstand der magnetischen Spektroskopie. Die Grundlagen der letzteren bilden den Hauptinhalt des vorliegenden Kapitels.

Wir wenden uns zu der Frage nach der Bestimmung der passiven Spektren.

1. Die elektrischen Spektren. Gewöhnlich erscheinen als unmittelbar aus dem Versuch erhaltene Größen der Brechungskoeffizient  $n$  oder der Exponent der Absorption  $k' = \frac{2\pi k}{\lambda}$ , die eben die Spektren  $n = f(\lambda)$  oder die Spektren  $k = \varphi(\lambda)$  ergeben. Hat man  $n$  und  $k$  für ein und dasselbe  $\lambda$  erhalten, so findet man daraus leicht nach den Formeln (26) und (27) die Werte von

$$\sigma' = 2nk \quad \text{und} \quad \varepsilon = n^2 - k^2,$$

welche die Bestimmung der Spektren  $\sigma$  und  $\varepsilon$  ermöglichen; aus diesen ist es, wie wir sehen werden, nicht schwer, die Parameter zu finden, die die Sonderheiten der Struktur des Stoffes charakterisieren, d. h. die Charakteristiken seiner Atome und Moleküle. Die experimentellen Methoden der Bestimmung von  $n$  und  $k$  wurden schon früher dargelegt, siehe Bd. II, Bd. IV, 2 (erste Auflage), Kap. 7, § 9, wo die optischen Methoden, und Kap. 6, § 28, wo die Methoden für die Hertz'schen Wellen beschrieben sind.

2. Die magnetischen Spektren. Die magnetische Spektroskopie zeichnet sich dadurch aus, daß die charakteristischsten Teile der magnetischen Spektren im Gebiet der langen Wellen liegen: sie erstrecken sich von den etwa 1 mm langen Wellen bis zu solchen von mehreren Hundert Metern, vielleicht auch noch weiter, denn auch in Feldern, die sich langsam

ändern, muß eine Abhängigkeit der Permeabilität von der Frequenz des Feldes erwartet werden. Daher muß man zur Erforschung der magnetischen Spektren die Methoden der optischen, Hertzschens, radiotelegraphischen und der magnetometrischen Untersuchungen anwenden.

Bei allen diesen Bestimmungen hat man es mit einer Welle zu tun, die aus dem umgebenden Raume in das ferromagnetische Metall dringt.

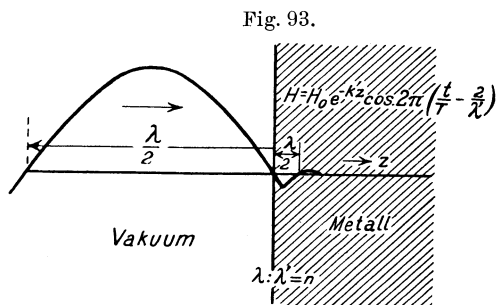


Fig. 93.

Wie die Formeln (23) und (24) zeigen, haben der Brechungsindex  $n$  und der Absorptionsindex  $k$  im Inneren des Metalls große Zahlenwerte von der Ordnung von Hunderten, ja sogar vielen Tausenden. Dies bedingt, daß der in das Metall eingedrungene Hertzsche Strahl in ihm eine verschwindend kleine Länge (gewöhnlich von einigen Mikronen) besitzt, und daß seine Energie bereits auf dieser Strecke bis auf einen ganz geringen Bruchteil der anfänglichen Größe sinkt (siehe Fig. 93).

Infolgedessen haben wir beim Einfall von elektromagnetischen Wellen auf einen Hertzschens Spiegel oder auf ein Hertzschens Gitter, beim Durchgang eines schwingenden Wellenstromes durch einen Draht oder bei der Magnetisierung eines Drahtes in einem hochfrequenten Feld ein Eindringen des elektromagnetischen Feldes in eine Oberflächenschicht von verschwindend geringer Dicke. Dadurch unterscheiden sich der Widerstand, die magnetische Permeabilität und andere Charakteristiken eines solchen Drahtes sehr scharf von ihren Werten in einem konstanten Feld. Diese Erscheinung, die man Haut- oder Skin-Effekt nennt, wurde in Bd. IV, 2 (erste Auflage), dritter Teil, Kap. 2, § 16 betrachtet. Ist der Radius  $b$  des Drahtes gegenüber der Tiefe des Eindringens der Wellen in seine Oberfläche groß genug, so beträgt der Widerstand von 1 cm Länge des Drahtes

$$r' = \frac{1}{c b} \sqrt{\frac{\mu_k}{\sigma T}} \dots \dots \dots (32)$$

Die innere Selbstinduktion von 1 cm Draht ist

$$L_i = \frac{c}{2 \pi b} \sqrt{\frac{T \mu_n}{\sigma}} \dots \dots \dots (33)$$

Bei der Ummagnetisierung in einem hochfrequenten Felde absorbiert 1 cm Draht die Energie

$$W = \frac{c b}{8} \sqrt{\frac{\mu_k}{\sigma T}} \cdot H_0^2 \text{ erg/sec} \dots \dots \dots (34)$$

wobei er eine gewisse mittlere Permeabilität

$$\bar{\mu} = \frac{c}{2\pi b} \sqrt{\frac{T \mu_n}{\sigma}} \dots \dots \dots (35)$$

aufweist.

Ist der Draht nicht dick genug, so werden statt der Formeln (32) bis (35) viel kompliziertere Berechnungsmethoden angewandt, die von Wwedenski und Schilleroff gegeben wurden.

Die verschiedenen Methoden der Gewinnung magnetischer Spektren werden auf diese oder jene Weise die angeführten Formeln ausnutzen und im Resultat  $\mu_n$  und  $\mu_k$  ergeben. Beziehen sich diese Werte auf das gleiche  $\lambda$ , so finden wir auf Grund von (25):

$$q' = \frac{\mu_k - \mu_n}{2} \quad \text{und} \quad \mu = \sqrt{\mu_k \mu_n} \dots \dots \dots (36)$$

Die Spektren  $q$  und  $\mu$  hängen unmittelbar mit den Parametern der Strukturelemente des Stoffes zusammen.

**§ 3. Die Methodik der magnetischen Spektroskopie und die allgemeinen Eigenschaften der magnetischen Spektren.**

1. Die optischen Methoden lassen sich im Falle der kurzen Wellen anwenden. Die erste Methode besteht in der Messung des Reflexionsvermögens  $K$  an ebenen, kontinuierlichen Oberflächen. Früher hatten wir für Metalle den Ausdruck

$$K = 1 - 2 \sqrt{\frac{\mu_k}{\sigma T}}$$

gefunden.

Hagen und Rubens (1903) bestimmten diese Größe aus dem Versuch (Bd. IV, 2, erste Auflage, Kap. 7, § 10). Alle untersuchten Metalle, einschließlich der magnetischen, zeigten im Gebiet der Wellen von 12 — 25,5 Mikronen ein Absorptionsvermögen, das durch die Formel

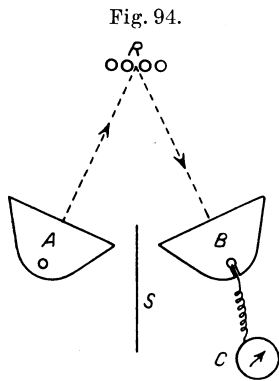
$$K = 1 - \frac{2}{\sqrt{\sigma T}}$$

ausgedrückt wird. Dies bedeutete, daß  $\mu_k = 1$  ist, d. h. daß auf dem Gebiet der langen Wellen die magnetischen Eigenschaften der Metalle verschwinden; der Grund konnte im Unvermögen der elementaren Weberschen Magnete, sich im hochfrequenten magnetischen Felde der infraroten Strahlen zu drehen, liegen. Man erklärt zuweilen die Tatsache, daß bei infraroten und Lichtschwingungen  $\mu = 1$  ist, mit der Schwäche des magnetischen Feldes dieser Wellen. Das beruht auf einem Fehler, den Drude in seinem Werk „Lehrbuch der Optik“ am Anfang und am Ende des Kap. 7, Ausgabe 1906, zugelassen hat. In der französischen Übersetzung von Boll sind diese Stellen fortgelassen. Auf dem Gebiet der längeren Wellen, d. h. bei langsameren Perioden, könnte



die magnetische Permeabilität wieder zutage treten. Doch sind diese Beobachtungen dadurch erschwert, daß bei einer Vergrößerung der Wellenlänge die Absorption bei der Reflexion  $(1 - K)$  bedeutend abnimmt und  $K$  sich nur um kleine Prozentbruchteile von der Null unterscheidet. Die Differenz  $1 - K$  kann man vergrößern, indem man eine andere Methode zur Anwendung bringt; diese besteht darin, daß man nicht die Reflexion von einer kontinuierlichen Oberfläche beobachtet, sondern die von einem Hertzschen Gitter, das eine bedeutend größere Absorption besitzt.

Wir gehen über zu den Versuchen, die W. K. Arkadjeff 1908 ausgeführt hat (Fig. 94). Das Gitter  $R$  besteht aus vier Drähten. Die



Versuche haben gezeigt, daß Gitter aus magnetischen Drähten ein bedeutend geringeres Reflexionsvermögen besitzen als Gitter aus nicht-magnetischen Drähten, bei gleichem Widerstand und gleichem Durchmesser. Der Unterschied erreichte 11 Proz. für Wellen von 30 cm Länge und nahm bei kürzeren Wellen allmählich ab, bis er bei 3 cm langen Wellen verschwand. Bedeutend spätere Arbeiten von Gans und Arkadjeff ermöglichen es, die Resultate dieser Versuche mit den nach anderen Methoden erhaltenen Größen  $\mu$  und  $\rho$  in Einklang zu bringen.

2. Die magneto-elektrischen Methoden beruhen auf der Messung von  $r'$ ,  $L_i$  oder  $\bar{\mu}$ .

a) Wellen in Drähten. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit der elektrischen Wellen im Lecherschen System der zwei parallelen Drähte (Bd. IV, 2, erste Auflage, Kap. 6, § 19) bestimmt sich durch den Ausdruck

$$\omega = \frac{1}{\sqrt{L_1 C_1}} \dots \dots \dots (37)$$

wo  $L_1$  die Selbstinduktion und  $C_1$  die Kapazität von 1 cm der beiden parallelen Drähte bezeichnen. Die Selbstinduktion  $L_1$  summiert sich aus der äußeren Selbstinduktion  $L_0$  und der inneren  $2 L_i$ , so daß

$$L_1 = L_0 + 2 L_i$$

$$L_0 = 4 \lg \frac{a}{b} \quad \text{und} \quad C_1 = \frac{1}{c^2 4 \lg \frac{a}{b}}$$

ist, wo  $a$  den Abstand zwischen den Drähten und  $b$  ihren Radius bezeichnen. Die Geschwindigkeit  $\omega$  kann in der Gestalt

$$\omega = \frac{c}{\sqrt{1 + 2 \eta}}$$

dargestellt werden, wo  $\eta$ , eine geringe Größe, gleich

$$\eta = \frac{L_i}{L_0} \dots \dots \dots (38)$$

ist. In Kupferdrähten beträgt diese Größe nur einen kleinen Prozentbruchteil, infolgedessen die Wellenlänge  $\omega T$  in ihnen sich nur verschwindend wenig von der Wellenlänge im Vakuum  $\lambda = c T$  unterscheidet. Mißt man die Wellenlänge in magnetischen Drähten, so erhält man die Größe

$$\lambda' = \frac{\lambda}{1 + \eta} \dots \dots \dots (39)$$

woraus man  $\eta$  findet und nach (38) und (33)  $\mu_n$  berechnet. Die Energie der Wellen, die sich in den Drähten ausbreiten, nimmt nach dem Gesetz

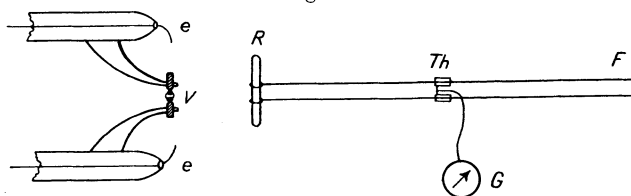
$$E = E_0 e^{-\gamma x}$$

ab, wo  $\gamma$  der Absorptionskoeffizient und  $x$  der zurückgelegte Weg ist. Es ist

$$\gamma = 2 r' C_1 \omega = \frac{2 r' C_1 c}{1 + \eta} \dots \dots \dots (40)$$

Mißt man die Energie der Wellen an zwei Punkten der Drähte, so bestimmt man  $\gamma$  und findet nach (40) und (32)  $\mu_k$ . Solche Beobachtungen

Fig. 95.



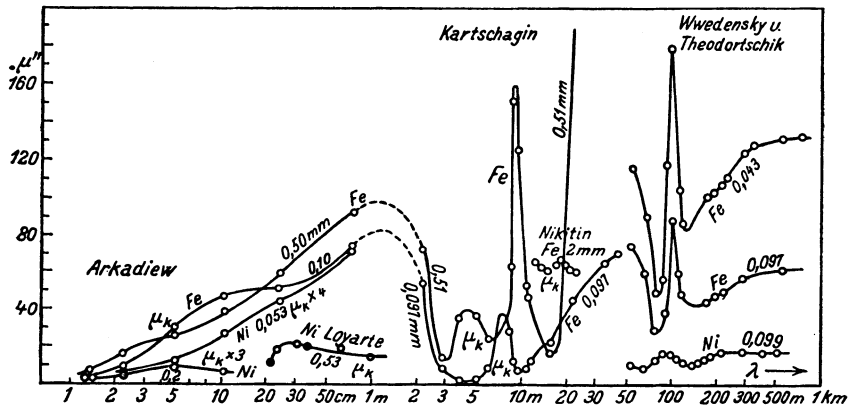
hat W. K. Arkadjeff ausgeführt, indem er Wellenlängen von 1,13 bis 72,7 cm benutzte. Um diese zu erhalten, benutzte er eine Anordnung aus sechs Paaren Hertz'scher Spiegel von verschiedener Größe, von denen die kleinsten einen Vibrator  $V$  (Fig. 95) von 3 mm Länge enthielten. Den Funken erhielt man in Aceton, das sich in einem Gummischlauch befand (Durchschnitt in Fig. 95). Die Funken sprangen von den Drähten  $e$  und  $e$  über. Der Resonator  $R$  hatte eine Länge von 4,85 mm. Zur Gewinnung von langen Wellen dienten Apparate von relativ größeren Dimensionen. Vom Mittelteil des Resonators führten parallele Lecher'sche Drähte  $RF$ . Die Messung der Wellenlänge geschah nach der Methode der stehenden Wellen, wobei als bewegliche Brücke ein Thermoelement  $Th$  aus dünnen Drähten diente, das zu einem Panzergalvanometer  $G$  von Du Bois und Rubens führte. Die Drähte mußten so lang sein, daß die von ihrem Ende  $F$  reflektierte

Energie Zeit fand, bei ihrer Rückkehr zum Thermoelement absorbiert zu werden. Indem man das Thermoelement längs der Drähte verschob, in genügender Entfernung vom Resonator und dem Ende  $F$ , konnte man die Energie der durchgehenden Welle  $E_0$  und  $E$  in Punkten bestimmen, deren Abstand voneinander  $x$  betrug. Dann ist

$$\gamma = \frac{\lg \frac{E_0}{E}}{x}$$

Die auf diese Weise an unmagnetischen Drähten ausgeführten Messungen haben die Richtigkeit der Formeln (37) und (40), die aus der Theorie von Mie resultieren, bestätigt. Dieser Umstand ermöglichte die Anwendung der Theorie und der Methode zur Untersuchung der magnetischen

Fig. 96.



Drähte und zur Berechnung der Werte von  $\mu_n$  und  $\mu_k$  nach (32) und (33). Es zeigte sich, daß in Übereinstimmung mit den theoretischen Formeln (25) stets  $\mu_k > \mu_n$  ist;  $\mu_k$  ist eine bedeutende Größe bei  $\lambda = 72,7$  cm und sinkt ununterbrochen nach der Seite der kurzen Wellen (Fig. 96), indem es Werte erreichte, die zuweilen kleiner als Eins sind. In der folgenden Tabelle sind die von W. K. Arkadjeff gefundenen Größen  $\mu_k$  für Drähte von 0,2 mm im Durchmesser angeführt.

$\lambda$ cm	1,14	1,3	2,31	4,82	10,63	23,8	72,7
Fe . . . . .	3,7	4,5	14,5	34	50	57	80
Ni . . . . .	—	0,85	1,49	2,8	2,4	—	—

Auf dem Gebiet der größeren Wellenlängen wurden Beobachtungen von Kortschagin ausgeführt. Er fand, daß zwischen  $\lambda = 2,2$  m und

42 m die Permeabilität mehrere Maxima und Minima besitzt, deren Lage in Drähten von verschiedenem Durchmesser (Fig. 96) nicht die gleiche ist. Die Stärke des Magnetfeldes in den Drähten schätzte er aus den Entladungsabständen des Funkenmikrometers, das an verschiedene Teile der parallelen Drähte gelegt wurde. Das Entladungspotential bei elektrischen Schwingungen war vorher von A. Leontjewa untersucht worden.

Infolge der geringen Absorption der angewandten langen Wellen mußte Kortschagin Drähte von 65 m Länge benutzen. Wuckel hat gezeigt, wie man die schädliche Reflexion an dem Ende  $F$  durch Anschluß einer entsprechenden Kombination aus  $C$ ,  $L$  und  $r'$  beseitigen und die Notwendigkeit mit sehr langen Drähten operieren zu müssen, umgehen kann. Umgekehrt erhielt Laville theoretische Formeln, die ungeachtet der Reflexion an den Enden  $R$  und  $F$  die Messung von  $\lambda'$  und  $\gamma$  ermöglichen. Seine experimentellen Resultate hat er nicht mit genügender Genauigkeit ausgearbeitet. Wuckel und Laville operierten mit den permanenten Schwingungen eines Lampengenerators. Indem man durch zwei Brücken auf den Drähten ein Resonanzrechteck bildet, kann man dessen logarithmisches Dekrement

$$\delta = \frac{r'}{L_1} T = \frac{r'}{L_0(1 + 2\eta)} T$$

messen: der Umfang des Rechtecks ist gleich  $\lambda'$ . Ist  $\lambda$  bekannt, so kann man aus (38)  $L_1$  und  $\mu_n$  und aus  $\delta$  die Größe  $\mu_k$  bestimmen. Solche Messungen haben Gans und Loyarte ausgeführt, welche die theoretischen und experimentellen, zuerst von Arkadjeff gewonnenen Resultate bestätigen. Bei ihren Berechnungen setzten sie  $2\eta = 0$ .

b) Der Thomsonsche Kreis aus ferromagnetischen Drähten. Man kann die magnetischen Spektren auch so finden, daß man die Periode und die Intensität der Resonanz eines Kondensators, der in einem Falle mit kupfernen, im anderen mit eisernen Drähten geschlossen wird, mißt. Nach der Formel von Thomson ist

$$T = 2\pi \sqrt{L_0 C(1 + 2\eta)}.$$

Im Falle kupferner Drähte wird die Resonanz bei einer anderen Kapazität  $C + AC$

$$T = 2\pi \sqrt{L_0(C + AC)}$$

betragen, und daraus kann  $\mu_n$  bestimmt werden. Bei der Resonanz im Kreise des permanenten Generators entsteht in ihm ein Strom (Bd. IV, 2, erste Auflage, Kap. 2, § 13),

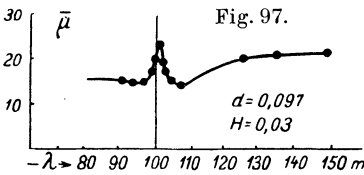
$$J = \frac{E}{r'}.$$

Mißt man diesen Strom  $J$  bei einem bestimmten Widerstand  $r'_1$  der nicht-magnetischen Drähte von derselben Form, so kann man finden, daß

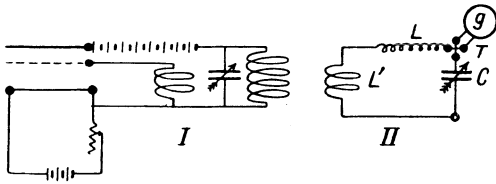
$$r' = r'_1 \frac{J'}{J}$$

ist, woraus man nach (32)  $\mu_k$  bestimmt. Solche Messungen hat Nikitin auf dem Gebiet der Wellen von 1210 bis 2310 cm ausgeführt, wobei er fand, daß  $\mu_k > \mu_n$  ist und daß beide Permeabilitäten auf der angegebenen Strecke mehrere Maxima und Minima besitzen.

c) Die Erwärmung der Drähte. Mißt man mit Hilfe eines Thermoelements die Temperatur von zwei nacheinander in einen gemeinsamen Schwingungskreis eingeschlossenen Drähten, eines magnetischen und eines nicht-magnetischen, so kann man das Verhältnis ihrer Widerstände  $r'$



und  $r'_1$  bestimmen; berechnet man beide nach der Formel (32), so kann man  $\mu_k$  feststellen. Solche Messungen wurden von Klemenčič, Zenneck, Wwedenski und Theodortschik ausgeführt.



d) Die Permeabilität und die Absorption der Energie in einer Spule. Der Resonanzkreis besteht aus einem Kondensator von

variabler Kapazität und einer Spule  $L$  (Fig. 97), in die man einen oder mehrere dünne ferromagnetische Drähte einführt. Indem man aus zwei Stellungen des Kondensators  $C$  und  $C + \Delta C$  die Vergrößerung  $\Delta L$  der Selbstinduktion ermittelt, berechnet man die Permeabilität  $\bar{\mu}$  der eingeführten Drähte und aus dieser mit Hilfe von (35) die Größe  $\mu_n$ . Bestimmt man die dabei im Kreise entstehende scheinbare Zunahme des Widerstandes, so berechnet man die vom Draht absorbierte Energie  $W$  und findet aus (34)  $\mu_k$  (Wwedenski und Theodortschik).

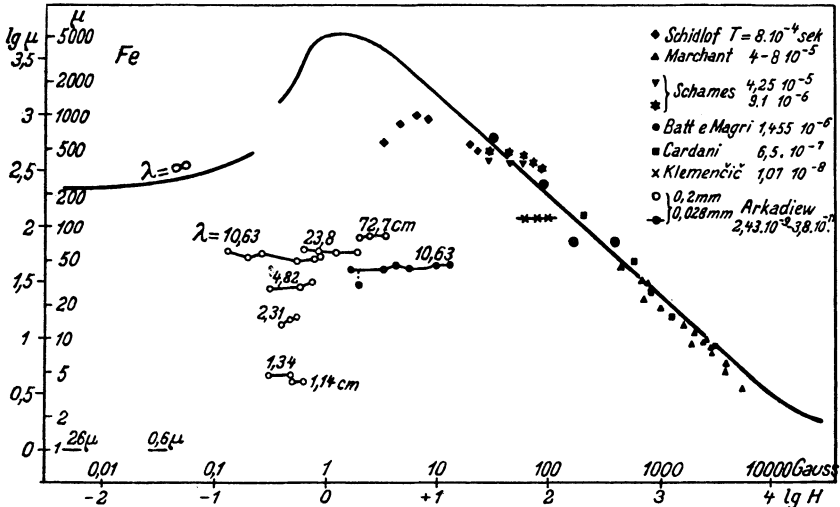
e) Das magnetische Moment in einem Wechselfeld. Man befestigt mehrere dünne Eisendrähte an einem kleinen Spiegel und hängt sie an einem dünnen Faden im Innern einer horizontalen Spule auf, die von einem hochfrequenten Strome umflossen wird. Die Drähte bilden mit der Spulenachse einen Winkel von  $45^\circ$ . Aus ihrer Drehung, die man vermittelt Fernrohrs und Skala bestimmt, kann man auf ihr Moment im Wechselfeld schließen. Wwedenski und Theodortschik haben auf diese Weise die von ihnen in den Grenzen von 54 m bis 705 m ge-

fundenen magnetischen Spektren des Eisens und des Nickels nachgeprüft. Die Methoden c, d und e ergaben im allgemeinen übereinstimmende Resultate, die die Existenz von plötzlichen Änderungen der Permeabilität auf dem Gebiet der Wellen um 100 m Länge bestätigen. Es muß bemerkt werden, daß die magnetischen Spektren sich in Abhängigkeit vom Material und der Bearbeitung des Drahtes stark verändern; sogar verschiedene Teile eines Drahtes vom gleichen Muster können Spektralbanden bei verschiedenen Wellenlängen ergeben. Daher verblassen die Spektralbanden bei einer Untersuchung von einer großen Menge Draht; sie verschwinden auch in starken Magnetfeldern. Damit erklärt sich das negative Resultat, zu dem Erhart und Urbschat gelangten, als sie im Laboratorium von W. Kaufmann in Königsberg die magnetische Dispersion des Eisens untersuchten.

Wir gehen über zur Betrachtung der allgemeinen Eigenschaften der magnetischen Spektren. Von vielen Autoren sind die magnetischen Eigenschaften des Eisens und des Nickels in Wechselfeldern untersucht worden. Die Werte der Permeabilität für elektrische Schwingungen, die man erzielt, unterschieden sich sogar bei relativ langen Wellen scharf voneinander, indem sie zwischen 600 (Battelli und Magri) und 7,56 (Cardani) schwankten. Diese Unstimmigkeit erklärt sich leicht, wenn man die von verschiedenen Forschern ermittelten Werte der Permeabilität als Funktion der Feldstärke (Fig. 98, W. K. Arkadjeff) darstellt, welche bei einer Untersuchung bloß einige, bei einer anderen aber Tausende von Gauß betragen konnte. Die in den Periodengrenzen von  $10^{-4}$  Sekunden bis  $6,5 \cdot 10^{-7}$  Sekunden gemessene Permeabilität erweist sich als mit ihren Werten in langsam veränderlichen und in konstanten Feldern gut übereinstimmend. Bei Perioden von  $10^{-8}$  Sekunden jedoch und bei noch kürzeren bemerken wir, daß die Permeabilität von der Feldstärke nicht abhängt. In sehr schwachen Feldern, von der Ordnung Hundertstel Gauß, zeigt sich noch bei Perioden von  $10^{-6}$  Sekunden die charakteristische Abhängigkeit von  $\lambda$ , die auf scharfe Spektralbanden auf diesem Gebiet hinweist. In der Fig. 98 sind einige magnetische Spektren gezeigt, die nach den in § 8 beschriebenen Methoden erhalten wurden. Aus dem bis jetzt angesammelten Material kann man folgende allgemeine Schlüsse ziehen. In hochfrequenten Feldern, bis zu  $\lambda = 1,13$  cm, treten genau wie in konstanten Feldern die magnetischen Eigenschaften des Nickels schwächer zutage, als die des Eisens. In hochfrequenten Feldern besitzen verschiedene Sorten von ferromagnetischen Metallen verschiedene magnetische Eigenschaften, genau wie in konstanten Feldern. Drähte aus gleichem Material, doch von verschiedenem Durchmesser, können verschiedene magnetische Spektren und verschiedene Permeabilität besitzen. Die mechanische Bearbeitung, die Magnetisierung usw. wirken auf die Permeabilität stark ein. Das in magnetischer Hinsicht

weichere Eisen magnetisiert sich auch in Hertzschen Wellen von der Länge 1 bis 70 cm leichter als hartes; schwedisches Eisen ist magnetischer als russisches. Die magnetischen Spektren zeigen zwei Arten von Banden: scharfe, die auf allen Drahtmustern erhalten bleiben und weniger

Fig. 98.



scharfe, die sich leicht verschieben und bei einigen Mustern zuweilen ganz fehlen. Zu den konstanten und scharfen Banden gehören die bei Wellen von 3 bis 6 cm und bei solchen von etwa 100 m Länge.

**§ 4. Die allgemeine Theorie der passiven Spektren.** Alle die mannigfaltigen Sonderheiten, an denen die elektrischen passiven Spektren reich sind, d. h. die Kurven der Koeffizienten der Durchsichtigkeit, der Absorption und der Reflexion, von denen viele in Bd. II und IV, 2 (erste Auflage) (Kapitel von der elektromagnetischen Lichttheorie) angeführt wurden, sowie die eigenartigen Kurven, die die magnetischen passiven Spektren aufweisen und die in § 3 betrachtet wurden, können nur durch bestimmte Eigenschaften der Moleküle, Atome und Elektronen, aus denen der Stoff besteht, durch Sonderheiten ihrer Lage und Bewegung erklärt werden. Um das Verhalten der Materie und ihren Einfluß auf das elektromagnetische Feld von allen uns bekannten Perioden, die jetzt das grandiose Intervall von den äußersten  $\gamma$ -Strahlen bis zu den Perioden der mit bloßem Auge wahrnehmbaren Bewegungen umfassen, voll und ganz erklären zu können, müssen wir alles ausnutzen, was wir von der Bewegung der Strukturelemente der Materie, welche die durchgehende elektromagnetische Welle beeinflußt, wissen. Die Gesetze der kinetischen Gastheorie, der Rotation

der Dipole, der Schwingung und Rotation der Elektronen und Kerne können zur Erklärung dieser Erscheinungen herangezogen werden. Der Versuch zeigt jedoch, daß ein bedeutender Teil derselben in erster Annäherung schon erklärt werden kann, wenn man ein ganz einfaches Gesetz für die Bewegung der elektrischen und magnetischen Zentren, aus denen der Stoff besteht, nämlich das Gesetz der elastischen, mit Reibung verbundenen Bewegung, annimmt. Die auf dieser Hypothese aufgebaute Theorie wird weiter unten entwickelt; sie stellt ein Schema dar, das bei einer ganzen Reihe von verschiedenen zugrunde gelegten Vorstellungen unverändert bleibt. Daher kann man sich aus ihr eine Vorstellung von der allgemeinen Theorie der passiven Spektren bilden. Als Ziel der letzteren erscheint die Erforschung der Strukturelemente der Körper. Diese werden bestimmt durch die Raum- und Zeitcharakteristiken. Die ersten sind hauptsächlich auf dem Gebiet der kürzesten Wellen, die mit den Abmessungen der Atome und Moleküle übereinstimmen, von Bedeutung; hier werden wir sie nicht berühren. Die Zeitcharakteristiken bestimmen die Bewegung der Strukturelemente; eine solche Charakteristik kann z. B. die freie Wegzeit des Elektrons oder die Periode seiner Schwingungsbewegung  $T_0$  sein. Letztere kann durch die Masse  $x$ , die elastische Kraft  $z$  und die Reibung  $y$  bestimmt werden. Der Einfluß der Strukturelemente auf das Feld der Welle hängt von ihrer Anzahl  $N$  pro 1 ccm Stoff ab. Alle diese Größen  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ,  $T_0$ ,  $N$  u. a. nennt man zuweilen primäre spektrale Charakteristiken. Sie bestimmen die sekundären Charakteristiken, als welche  $\alpha$  und  $\beta$ , siehe (54) und (55), erscheinen. Von ihnen hängen die Charakteristiken der dritten Ordnung ab:  $n$ ,  $k$  und  $k'$ , siehe die Gleichungen (16) und (17). Letztere bestimmen den Koeffizienten der Durchsichtigkeit des Stoffes  $D$  der Reflexion  $K$ , siehe Gleichung (28), die mittlere Permeabilität  $\bar{\mu}$  des Körpers u. a., die als Charakteristiken der vierten Ordnung auftreten. Die Charakteristiken der fünften Ordnung bestimmen den zweiten Grad der Einwirkung der Form und der Dimensionen des Körpers, z. B. den Einfluß der Dimensionen eines Prismas auf die Reinheit des Spektrums, die Einwirkung einer ungenügenden Länge irgend eines Musters, das als unendlich lang angenommen wird, usw. Die Ermittlung der Größen  $D$ ,  $K$ ,  $\bar{\mu}$  usw. bildet die Aufgabe der experimentellen Spektroskopie. Die beschreibende Spektroskopie oder die Spektrographie hat zum Ziel die Systematik der Spektren und die Ermittlung ihrer Gesetzmäßigkeiten. Die theoretische Spektroskopie, besser die theoretische Spektrometrie, setzt die Ordnung der Spektralcharakteristiken herab; im Spezialfall deckt sie die spektralen Grundcharakteristiken und die Natur selbst der Strukturelemente des Körpers auf.

Auf diese Weise führt sie zu dem Endziel, das sich die passive Spektrologie gesetzt hat.



Wir wenden uns zu der Frage nach der Resonanz der elektrischen und magnetischen Zentren. Das Gesetz der elastisch-zähen Bewegung bestimmt sich aus der Gleichung

$$x \frac{d^2 u}{dt^2} + y \frac{du}{dt} + zu = Aq \dots \dots \dots (41)$$

wo  $u$  die Veränderung der Koordinate des Zentrums,  $A$  das wirkende Feld der Welle und  $Aq$  die äußere Kraft bedeuten. Diese Gleichung ist gemeinsam sowohl für einzelne Zentren, die translatorische Schwingungen ausführen, z. B. für Elektronen und Ionen, als auch für Zentren, die nur zu rotieren vermögen; als solche erscheinen die Dipole, im Spezialfall die elektrischen Dipole und die elementaren Magnete. Die Bedeutung der Koeffizienten ist in diesem und in jenem Falle folgende:

Allgemeine Bezeichnung	Einzelne Ladungen	Dipole
$u$	Lineare Verschiebung . . . . . $\xi$	Drehungswinkel . . . . . $\beta$
$x$	Masse . . . . . $m$	Trägheitsmoment . . . . . $K$
$y$	Reibungskoeffizient . . . . . $y$	Reibungskoeffizient . . . . . $y$
$q$	Ladung . . . . . $e$	Moment des Dipols . . $2ql = M$
$z$	Elastische Kraft . . . . . $eQ$	Richtungskraft . . . . . $MD$
$A$	Elektrisches Feld . . . . . $E$	Komponente . . . . . $A \sin \varphi$

Die angeführte Gleichung (41) wurde in der Lehre von den Schwingungen der Magnete (Bd. IV, 2, zweite Auflage, Kap. 6, § 22), in der Theorie der optischen Dispersion (Bd. IV, 2, erste Auflage, Kap. 6, § 6), sowie in der Theorie der elektrischen Schwingungen (Bd. IV, 2, erste Auflage, dritter Teil, Kap. 2, § 13 und Kap. 6, § 1) betrachtet. Ist kein Feld vorhanden, so wird der Dipol  $A$  von einem gewissen inneren „molekularen“ Richtungsfeld  $D$ , das mit der Richtung des Außenfeldes  $A$  einen Winkel  $\varphi$  einschließt, elastisch festgehalten. Daher ist das auf den Dipol einwirkende Kräftepaar gleich  $MA \sin \varphi$ . Für die freien Schwingungen der Zentren, wenn  $A = 0$  ist, erhält man aus (41) für die Periode dieser Schwingungen den Ausdruck

$$T'_0 = 2\pi \sqrt{\frac{x^2}{xz - \frac{y^2}{4}}} \dots \dots \dots (41a)$$

Ist die Reibung  $y = 0$ , so sind die Schwingungen ungedämpft und ihre Periode beträgt

$$T_0 = 2\pi \sqrt{\frac{x}{z}} \dots \dots \dots (42)$$

Ist die Reibung so groß, daß  $T'_0 = \infty$  wird, so ist

$$y = 2\sqrt{xz}.$$

Als Maß für die Reibung nehmen wir eine gewisse Zahl  $\theta$ , die sich aus der Gleichung

$$y = \theta \sqrt{xz} \dots \dots \dots (43)$$

bestimmt.

Daraus folgt, daß die Schwingungen bei

$$\theta = 2$$

aperiodisch werden ( $T'_0 = \infty$ ).

Ändert sich das äußere Feld sinusförmig nach dem Gesetz

$$A = A_0 e^{i \frac{t}{\tau}} \dots \dots \dots (44)$$

wo  $\tau = \frac{T}{2\pi}$  ist, so führen die Teilchen erzwungene Schwingungen von derselben Periode, doch mit einer anderen Phase aus, so daß

$$u = u_0 e^{i \frac{t'}{\tau}}$$

wird.

Setzen wir den Differentialquotienten nach  $t'$  in (41) ein, so erhalten wir

$$u = \frac{A q}{z - \frac{x}{\tau^2} + i \frac{y}{\tau}} \dots \dots \dots (45)$$

Führt man die Bezeichnung  $\nu = \frac{T_0}{T}$  ein und setzt  $x$  aus (42) und  $y$  aus (43) ein, so findet man

$$u = \frac{A q}{z} \cdot \frac{1}{1 - \nu^2 + i \theta \nu} \dots \dots \dots (46)$$

Multipliziert man den Zähler und Nenner mit  $1 - \nu^2 - i \theta \nu$ , so findet man

$$u = \frac{A q}{z} \cdot \frac{1 - \nu^2 - i \theta \nu}{(1 - \nu^2)^2 + \theta^2 \nu^2} \dots \dots \dots (47)$$

Wird  $A$  aus (44) eingesetzt, so erhält man für den reellen Teil

$$u = \frac{A_0 q}{z} \cdot \frac{1}{(1 - \nu^2)^2 + \theta^2 \nu^2} \left[ (1 - \nu^2) \cos \frac{t}{\tau} + \theta \nu \sin \frac{t}{\tau} \right].$$

In einem konstanten Feld  $A_0$ , wenn  $\nu = 0$  ist, ist die Verschiebung des Teilchens  $u_0$  gleich  $\bar{u}$ , so daß

$$\bar{u} = \frac{A_0 q}{z}$$

wird.

Die Amplitude beträgt in einem Wechselfeld

$$u_0 = \bar{u} \cdot \frac{1}{\sqrt{(1 - \nu^2)^2 + \theta^2 \nu^2}} \dots \dots \dots (48)$$

Der bruchförmige Faktor ist der Resonanzfaktor. Die Teilchen schwingen, indem sie um die Phase  $\delta$  zurückbleiben; diese bestimmt sich aus der Gleichung

$$\text{tg } \delta = \frac{\theta \nu}{1 - \nu^2} \dots \dots \dots (49)$$

**§ 5. Die Polarisation des Stoffes in einem Wechselfeld.** Befinden sich in  $1 \text{ cm}^3$  eines Stoffes  $N$  einzelne Zentren, so erscheint bei ihrer Verschiebung in Richtung des Feldes um die Größe  $\xi$  auf der Seitenfläche  $1 \text{ cm}^2$  eine Schicht von der Dicke  $\xi$ , welche  $N \xi$  Zentren und die Ladung  $q N \xi$  besitzt, welche der Polarisation  $P$  des Mediums gleich ist. Daher ist

$$P = q N \xi \dots \dots \dots (50)$$

1. Bei der Verschiebung von Elektronen oder Ionen ist  $q = e$ ; daher ist

$$P = e N \xi \dots \dots \dots (51)$$

Setzt man  $\xi$  aus (46) ein (siehe Tabelle S. 664), so findet man

$$\xi = \frac{E}{Q} \frac{1}{1 - \nu^2 + i \theta \nu}$$

und

$$P = \frac{e N}{Q} E \cdot \frac{1}{1 - \nu^2 + i \theta \nu} \dots \dots \dots (52)$$

2. Im Falle der Dipole, deren Achse einen Winkel  $\varphi$  mit der Richtung des Feldes einschließt, ist bei ihrer Rotation um den Winkel  $u$  die Verschiebung in Richtung des Feldes

$$\xi = l \beta \sin \varphi,$$

wo  $l$  der Abstand der Ladung  $q$  von der Rotationsachse ist. Dipole, deren Anzahl  $dN$  ist, und die einen Winkel zwischen  $\varphi$  und  $\varphi + d\varphi$  bilden und die Ladungen  $2 dN$  besitzen, ergeben gemäß (50) eine Polarisation

$$dP = 2 q dN l \beta \sin \varphi.$$

Man kann sich vorstellen, daß die Fortsetzungen der magnetischen Achsen aller Dipole, welche Winkel von  $\varphi = 0$  bis zu  $\varphi = \pi$  bilden,

auf der Oberfläche einer Sphäre vom Radius  $R$  verteilt sind, so daß bei einer gleichmäßigen Verteilung

$$dN = \frac{N}{4\pi R^2} 2\pi R \sin \varphi \cdot R d\varphi = \frac{N}{2} \sin \varphi d\varphi$$

wird.

In einem solchen Falle ist

$$dP = q N l \beta \sin^2 \varphi d\varphi.$$

Die Größe  $u$ , siehe (46), wird bei Dipolen die Gestalt

$$u = \frac{A \sin \varphi}{D} \cdot \frac{1}{1 - v^2 + i\theta v}$$

annehmen.

Setzt man dies in den vorhergehenden Ausdruck ein und beachtet, daß  $2lq = M$  ist, so erhält man

$$dP = \frac{MNA}{2D} \cdot \frac{\sin^2 \varphi d\varphi}{1 - v^2 + i\theta v}.$$

Integriert man von 0 bis  $\pi$ , so findet man

$$P = \frac{2}{3} \frac{MNA}{D} \cdot \frac{1}{1 - v^2 + i\theta v} \dots \dots \dots (53)$$

3. Vergleicht man diesen Ausdruck mit (52), so findet man, daß der Ausdruck für die Polarisation bei Dipolen sich von dem für die lineare Verschiebung der Zentren nur durch den Faktor  $\frac{2}{3}$  unterscheidet. Bezeichnet man den Faktor beim komplexen Bruch mit dem Ausdruck  $k_\infty A$ , so findet man für diese zwei Fälle die Größe der Induktion zu

$$C = A \left( 1 - \frac{4\pi k_\infty}{1 - v^2 + i\theta v} \right).$$

Hier ist der eingeklammerte Ausdruck gleich dem komplexen Induktionskoeffizienten, der nach (11)  $\alpha - i\beta'$  beträgt, so daß

$$\alpha - i\beta' = 1 + \frac{a}{1 - v^2 + i\theta v}$$

wird, wo  $a = 4\pi k_\infty$  ist. Multipliziert man den Bruch mit  $1 - v^2 - i\theta v$  und trennt den reellen Teil vom imaginären, so erhält man

$$\alpha = 1 + a \frac{1 - v^2}{\theta^2 v^2 + (1 - v^2)^2} \dots \dots \dots (54)$$

$$\beta' = \frac{a\theta v}{\theta^2 v^2 + (1 - v^2)^2} \dots \dots \dots (55)$$

Ändert sich das Feld langsam, so kann man  $v = 0$  setzen und es sind dann  $\alpha = 1 + a$  und  $\beta' = 0$ . Dieser Wert von  $\alpha$  ent-

spricht unendlich langen Wellen, weshalb er auch mit  $\alpha_\infty$  bezeichnet wird, so daß

$$\alpha_\infty = 1 + a = 1 + 4\pi k_\infty \dots \dots \dots (56)$$

ist.

Auf Grund von (8) kann die Amplitude der Polarisation des Mediums in der Gestalt  $P_0 = A_0 \cdot R/4\pi$  dargestellt werden, wo

$$R = \sqrt{(\alpha - 1)^2 + \beta'^2} \dots \dots \dots (57)$$

ist.

Auf Grund von (54) und (55) ist

$$\frac{R}{4\pi} = k_\infty \cdot \frac{1}{\sqrt{\theta^2 \nu^2 + (1 - \nu^2)^2}} \dots \dots \dots (58)$$

so daß

$$P_0 = k_\infty \cdot A_0 \frac{1}{\sqrt{\theta^2 \nu^2 + (1 - \nu^2)^2}} \dots \dots \dots (59)$$

wird.

Die Größe  $k_\infty A_0$  ist die Polarisation unter Einwirkung eines konstanten Feldes von der Spannung  $A_0$ . Der zu ihr gehörende Faktor ist der uns bekannte Resonanzfaktor, siehe (48). Folglich kann die elektrische oder magnetische Polarisation des Mediums auf die Schwingungen eines Wechselfeldes resonieren und eigene gedämpfte Schwingungen von der Periode  $T'_0$ , siehe (41 a), ausführen. Den Ausdruck  $P_0$  für elektrische Einzelladungen kann man auch unmittelbar aus (51) und (48) erhalten, wenn man beachtet, daß  $k_\infty = eN/Q$  ist. Aus (7), (54) und (55) können wir das Zurückbleiben der Polarisation in einem Wechselfelde finden, und zwar beträgt sie

$$\text{tg } \delta_p = \frac{\theta \nu}{1 - \nu^2} \dots \dots \dots (60)$$

Dieser Ausdruck stimmt mit dem Zurückbleiben der Phase eines schwingenden Punktes (49) vollkommen überein. Die Kurve  $R$ , die die Resonanzkurve eines einzelnen schwingenden Punktes und zugleich die Resonanzkurve der Polarisation des Stoffes darstellt, ist in Fig. 99 wiedergegeben, wo auf der Abszissenachse  $\nu = \frac{1/T}{1/T_0}$  aufgetragen ist, d. h. die Frequenz des äußeren Feldes, ausgedrückt in der Frequenz der Eigenschwingungen der Teilchen des Stoffes. Hier sind auch  $\alpha$ ,  $\beta'$ ,  $\delta_p$ ,  $\delta_c$  u. a. dargestellt; beim Aufbau des Diagramms wurde  $a = 1$  und  $\theta = 0,2$  gesetzt.

Ist  $\theta < \sqrt{\alpha_\infty} - 1$ , so kann  $\alpha$  im Minimum bei  $\nu = \sqrt{1 + \theta}$  negative Werte annehmen. Die Phasendifferenz der Polarisation und des Feldes erreichte bei  $\nu > 1$ , siehe (60),  $180^\circ$ . Hier ist die Induktion gegen das Feld gerichtet, was eben als Erklärung für den negativen Wert

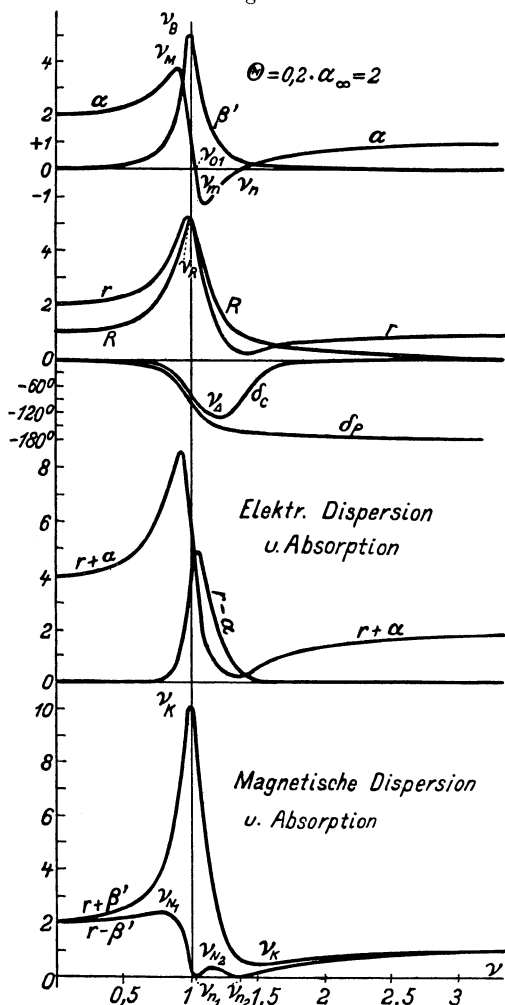
von  $\alpha$  dient. In der Fig. 99 ist auch der Verlauf der von uns früher betrachteten Funktionen  $r \pm \alpha$  und  $r \pm \beta'$ , siehe (30) und (31), den sie aufweisen, wenn  $\alpha$  und  $\beta'$  durch die Resonanz der schwingenden Zentren bedingt sind, dargestellt. Die Funktionen  $r \pm \alpha$  zeigen die in der Optik gut bekannten Kurven der Dispersion und Absorption (Bd. IV, 2, erste Auflage, Kap. 9, § 9).

Die Kurven von  $r - \alpha$  sind ähnlich der Kurve von  $\beta'$ , siehe Fig. 99, und die Kurven von  $r + \alpha$  der Kurve von  $\alpha$ . Die Kurven  $r \pm \beta'$  stellen den Verlauf der scheinbaren Permeabilität  $\mu_k$  und  $\mu_n$  dar. In diesen Kurven hat man die Erklärung für die Besonderheiten der in § 3 betrachteten magnetischen Spektren zu suchen. Beachten wir, daß die Kurve  $\mu_k$  ein Maximum und ein Minimum besitzt, und daß die Kurve  $\mu_n$  bei genügend kleinen  $\theta$  zwei Maxima und zwei Minima haben kann.

Wir hatten bis jetzt angenommen, daß im Stoff nur Zentren einer Art vorhanden seien. Im Falle der Zentren von mehreren Arten werden wir die partiellen Werte  $a_1 = 4\pi k_{\infty 1}$ ,  $a_2 = 4\pi k_{\infty 2}$ ,  $a_3 = 4\pi k_{\infty 3}$  usw. haben, die uns die partiellen Werte  $\beta_1, \beta_2, \beta_3 \dots$  und  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ , bestimmt durch die Ausdrücke (54) und (55), ergeben werden. Sie entsprechen Zentren mit verschiedenen eigenen Perioden  $T_1, T_2, T_3 \dots$  von verschiedenen  $\theta_1, \theta_2, \theta_3 \dots$ . Die Gesamtleitfähigkeit eines solchen Mediums beträgt

$$\beta = \beta_1 + \beta_2 + \beta_3 + \dots$$

Fig. 99.

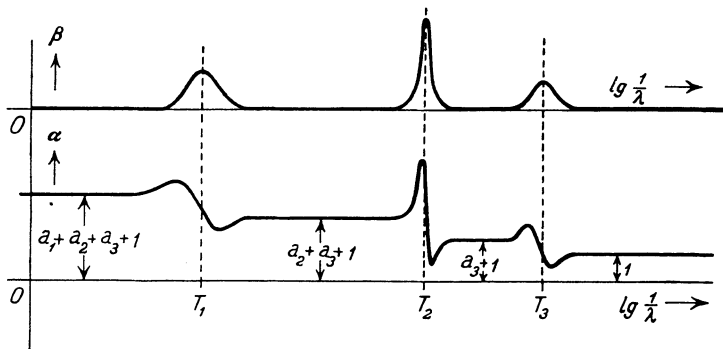


und es ist der gesamte Induktionskoeffizient gleich

$$\alpha = 1 + (\alpha_1 - 1) + (\alpha_2 - 1) + \dots$$

Sie sind in Fig. 100 dargestellt, wo drei Arten von schwingenden Zentren angenommen sind. Große Bedeutung hat der Fall, wo die elektrischen Zentren sich im Innern des Stoffes völlig frei verschieben können,

Fig. 100.



ohne von einer elastischen Kraft zurückgehalten zu werden. Dies ist der Fall der wahren Leiter, als welche die Metalle und die Elektrolyte erscheinen. In diesem Falle ist in den Gleichungen (41) und (45)  $z = 0$ , woraus wir auf Grund von (51) finden:

$$P = \frac{e^2 N}{i \frac{y}{\tau} - \frac{m}{\tau^2}} \cdot E.$$

Der Koeffizient bei  $E$  ist die komplexe Suszeptibilität  $\kappa'$ . Zieht man in Betracht, daß der komplexe Induktionskoeffizient  $\varepsilon - i\sigma' = 1 + 4\pi\kappa'$  beträgt, so findet man, daß

$$\varepsilon = 1 - 4\pi e^2 N \frac{m}{y^2 + \frac{m^2}{\tau^2}} \quad \text{und} \quad \sigma = \frac{e^2 N y}{y^2 + \frac{m^2}{\tau^2}}$$

ist.

Die Leitfähigkeit  $\sigma$  hat bei  $\tau = \infty$  den Wert

$$\sigma_\infty = \frac{e^2 N}{y} \dots \dots \dots (61)$$

$y = \frac{m}{\tau}$  bei  $\sigma = \sigma_\infty/2$ ; den entsprechenden Wert von  $\tau$  bezeichnen wir

mit  $\tau_0 = T_0/2\pi$ . Es sei ferner  $\nu = \frac{T_0}{T}$ ; dann finden wir

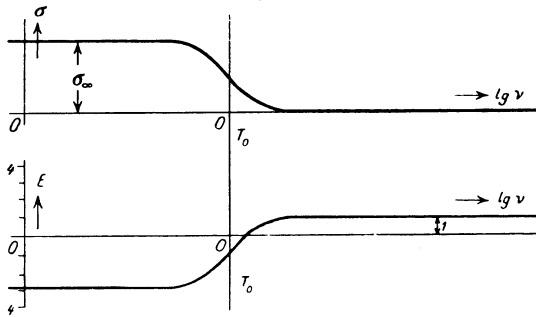
$$\sigma = \frac{\sigma_\infty}{1 + \nu^2} \dots \dots \dots (62)$$

und

$$\varepsilon = 1 - \frac{2\sigma_\infty T}{1 + \nu^2} \dots \dots \dots (63)$$

Der Verlauf der Kurven  $\sigma$  und  $\varepsilon$  eines Leiters ist in Fig. 101 dargestellt, wo als Abszisse  $\lg \nu$  figuriert.

Fig. 101.



**§ 6. Das Schema des elektromagnetischen Spektrums der Metalle und die Analyse der magnetischen Spektren.** Die dargelegte Theorie der passiven Spektren beruht, wie gesagt, auf elementaren Annahmen, die in einer ganzen Reihe von Fällen der Dispersion und Absorption zu einer recht befriedigenden Übereinstimmung mit dem Versuch führen (Bd. IV, 2, erste Auflage, elektromagnetische Theorie des Lichtes). Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß die in der Ausgangsgleichung (41) gemachten Annahmen von der Wahrheit sehr weit entfernt sind. Besonders gilt dies für den Reibungskoeffizienten, der nur fiktive Bedeutung hat. Im Ausdruck für die elektrische Leitfähigkeit in einem konstanten Felde, siehe (61), haben wir

$$\sigma_\infty = \frac{e^2 N}{y}.$$

In Bd. IV, 2 (erste Auflage), Kap. 16, § 2, wo die Elektronentheorie der Metalle dargestellt war, haben wir für  $\sigma_\infty$  den Ausdruck

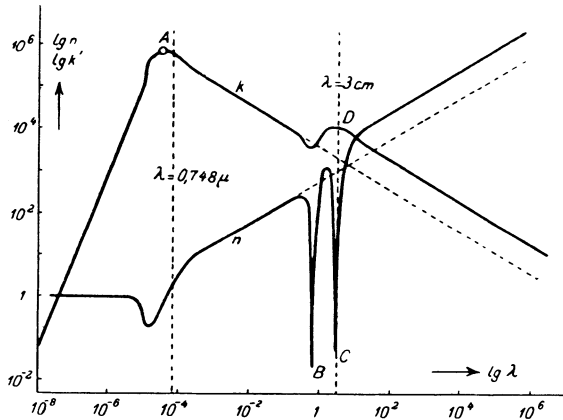
$$\sigma_\infty = e^2 N \frac{l}{2m\nu},$$

aus dem man ersieht, daß der Koeffizient  $y$ , der die innere Reibung des Mediums, in dem sich das Elektron bewegt, darstellt, im Grunde dem Verhältnis der verdoppelten Bewegungsgröße des Elektrons zu seiner



mittleren Weglänge  $l$  gleich ist;  $y$  muß seine Bedeutung und Größe ändern in Prozessen mit einer Periode von der Größenordnung  $\frac{l}{v} = 10^{-15}$  sec und kleiner, d. h. bei kürzeren Perioden, als die Zeit des freien Weges des Elektrons zwischen den Atomen. In Prozessen der Absorption oder der Emission von Wellen ist das Verlöschen der Zentren, das durch die Größe  $y$  bedingt ist, nach Lorenz (Bd. V, Kap. 7, § 7) auch nicht ein Resultat der Reibung der Elektronen, die an und für sich unverständlich ist, sondern das Resultat der Zerstörung ihrer regelmäßigen Schwingungen durch die Zusammenstöße der Atome, zu denen die Elektronen gehören. Nach Planck kann die Dämpfung durch die Emission eines schwingenden Zentrums bedingt werden; doch muß dann in die Gleichung (41) ein Glied mit einer Komponente dritter Ordnung eingeführt werden. In der

Fig. 102.



Gleichung (41) ist der Einfluß der Verschiebung der umgebenden Teilchen nicht berücksichtigt. Endlich müssen alle diese Prozesse den Quantengesetzen gehorchen, die in der dargelegten Theorie nicht angewandt werden.

Dessenungeachtet gibt die Theorie der elastisch-zähen Bewegung der Zentren, die eine klassische Theorie der Dispersion und Absorption, erweitert über das Gebiet der magnetischen Erscheinungen, darstellt, ein solches Schema für das Verhalten der Materie in elektromagnetischen Wellen, das sich im Versuch oft bewährt und vieles erklärt. Man kann sie als erste Annäherung an die Wahrheit betrachten.

In Fig. 100 sahen wir das allgemeine Schema für die Veränderung der Koeffizienten  $\alpha$  und  $\beta'$  des Stoffes mit mehreren Arten von schwingenden Zentren. Dieselben Kurven stehen dem Verlauf der Größen  $r + \alpha$  und  $r - \alpha$ , siehe Fig. 99, und folglich dem Verlauf von  $n$  und  $k$  der Dielektrika nahe. Jetzt wollen wir das allgemeine Bild der Ver-

änderung von  $n$  und  $k'$  bei den Metallen betrachten. Der Exponent  $k' = \frac{2\pi k}{\lambda}$  stellt gemäß (14) die Abnahme der Amplitude einer Welle mit der Entfernung  $z$  dar; ist  $z = 1/K_1$ , so sinkt die Amplitude bis auf  $1/e = 37$  Proz. der anfänglichen. Unter Benutzung der früher gefundenen Ausdrücke (62) und (63) für  $\varepsilon$  und  $\sigma'$  bei Metallen kann man folgenden schematischen Verlauf von  $n$  und  $k'$  des Quecksilbers (Fig. 102) finden, der bis zum Punkte  $A$  im Gebiet der violetten Strahlen mit den Beobachtungen von Meier gut übereinstimmt. Für Quecksilber ist  $\mu = 1$ ,  $\sigma_\infty = 9,40 \cdot 10^{15}$ ,  $2\pi\tau_0 c = 0,748$  Mikronen, d. h. die Leitfähigkeit  $\sigma$  sinkt im Gebiet der roten Strahlen auf die Hälfte herab. In Fig. 102 sind  $\lg \lambda$ ,  $\lg k$  und  $\lg k'$  dargestellt. Im Gebiete der  $\lambda$ , die den Röntgenstrahlen nahestehen, bereits von  $\lambda = 3 \cdot 10^{-6}$  cm oder  $300 \text{ \AA}$  an, wird der Brechungskoeffizient  $n$  gleich 1 und  $k'$  fällt rapide, wobei es im Gebiet der harten Röntgenstrahlen sehr kleine Werte erreicht. Im Gebiet der infraroten und der längeren Wellen bis  $\lambda = \infty$  zeigt das Quecksilber, wie auch die anderen nicht-magnetischen Metalle einen geradlinigen Verlauf des  $\lg$  der Koeffizienten  $n$  und  $k'$ , in Übereinstimmung mit der klassischen Theorie von Maxwell:

$$k' = \frac{2\pi}{c} \sqrt{\frac{\sigma}{T}} \quad \text{und} \quad n = \sqrt{\sigma T}.$$

Im Gebiet der Millimeterwellen beginnen die Eigenschwingungen der elementaren Magnete der ferromagnetischen Metalle zutage zu treten. Der Übersichtlichkeit wegen sind die entsprechenden Werte von  $\mu_k$  und  $\mu_n$  in der Fig. 102 auf die Quecksilberkurven gelegt. Beim Aufbau des Diagramms nach (54) und (55) wurden  $\mu_\infty = 21$ ,  $\theta = 1,7$  und  $\lambda_0 = 3$  cm (siehe unten) gesetzt. Erlangen  $\mu_k$  und  $\mu_n$  den konstanten Wert  $\mu_\infty$ , so erhalten die Kurven von  $n$  und  $k'$  von neuem den geradlinigen Verlauf, wobei

$$k' = \frac{2\pi}{c} \sqrt{\frac{\mu_\infty \sigma}{T}} \quad \text{und} \quad n = \sqrt{\mu_\infty \sigma T}$$

wird.

Auf diese Weise ist die abgebildete Kurve in großem Maßstab, bis zu den langen Wellen des Radiotelegraphen und noch weiter, ein Schema für die Veränderungen von  $n$  und  $k'$  eines idealen Metalls, das elektrische und magnetische Zentren nur einer Art besitzt.

Wir sehen auf einer solchen Kurve zwei kritische Stellen, die im Verhalten des ferromagnetischen Metalles bei der Abnahme der einwirkenden Welle auftreten: im Gebiet der Wellen von einigen Zentimetern verschwinden die magnetischen Eigenschaften und in den Lichtwellen verschwindet die elektrische Leitfähigkeit. Angefangen mit Wellen von Hunderten von Ångström, ist die Leitfähigkeit  $\sigma$  bereits so gering und

der dielektrische Koeffizient  $\epsilon$  der 1 so nahe, daß die Geschwindigkeit der Ausbreitung der Wellen im Metall ihrer Geschwindigkeit im Äther gleich ist.

Wir gehen über zur Analyse der magnetischen Spektren. Untersucht man den theoretischen Verlauf der Kurven von  $\mu_n$  und  $\mu_k$ , sowie den Verlauf der Funktion  $s = \sqrt{\frac{\mu_k}{\lambda}}$ , die den Größen  $k'$  und  $r'$ , welche man oft unmittelbar aus dem Versuch erhält, proportional ist, so kann man für die Bestimmung der Parameter  $\lambda_0$ ,  $\theta$  und  $\mu_\infty$ , die die elementaren Magnete charakterisieren, aus der Form der Spektralkurven Regeln aufstellen (Arkadjeff). Eine solche Analyse kann dort, wo die magnetischen Spektren relativ einfach sind, nämlich im Gebiet der  $\lambda$  um 1 bis 70 cm, leicht durchgeführt werden. Die aus den experimentellen Kurven erhaltenen Werte  $\lambda_0$ ,  $\mu_\infty$  und  $\theta$  geben die Möglichkeit, die theoretischen Kurven  $\mu_n$ ,  $\mu_k$  und  $s$  (Fig. 103) auf Grund der Formeln (25), (54) und (55) zu zeichnen, die mit den experimentell gewonnenen Punkten gut übereinstimmen. Wir bringen hier einige von den Werten, die man auf diese Weise erhält:

2 b mm	Nickel			Eisen		
	Arkadjeff		Gans	Arkadjeff		
	0,053	0,20	0,54	0,05	0,20	0,50
$\lambda_0$ cm . . . . .	7,4	3,0	24,3	5,9	3,55	3,3
$\mu_\infty$ . . . . .	9,0	2,0	12,0	36,0	27,5	14,5
$\theta$ . . . . .	3,2	0,90	1,3	2,0	2,0	1,6
$10^{-10} \cdot p$ max . . . . .	0,50	0,55	0,5224	4,3	5,7	5,5
$10^8 \cdot a$ cm . . . . .	1,12	1,28	3,11	1,49	1,01	0,92

Wir ersehen aus dieser Tabelle, daß die Werte von  $\lambda_0$  und  $\mu_\infty$  für verschiedene Sorten von Eisen und Nickel sich sehr stark voneinander unterscheiden. Wendet man sich zu der Formel (53), so findet man leicht, daß

$$\mu_\infty = 1 + \frac{8\pi MN}{3D} \dots \dots \dots (64)$$

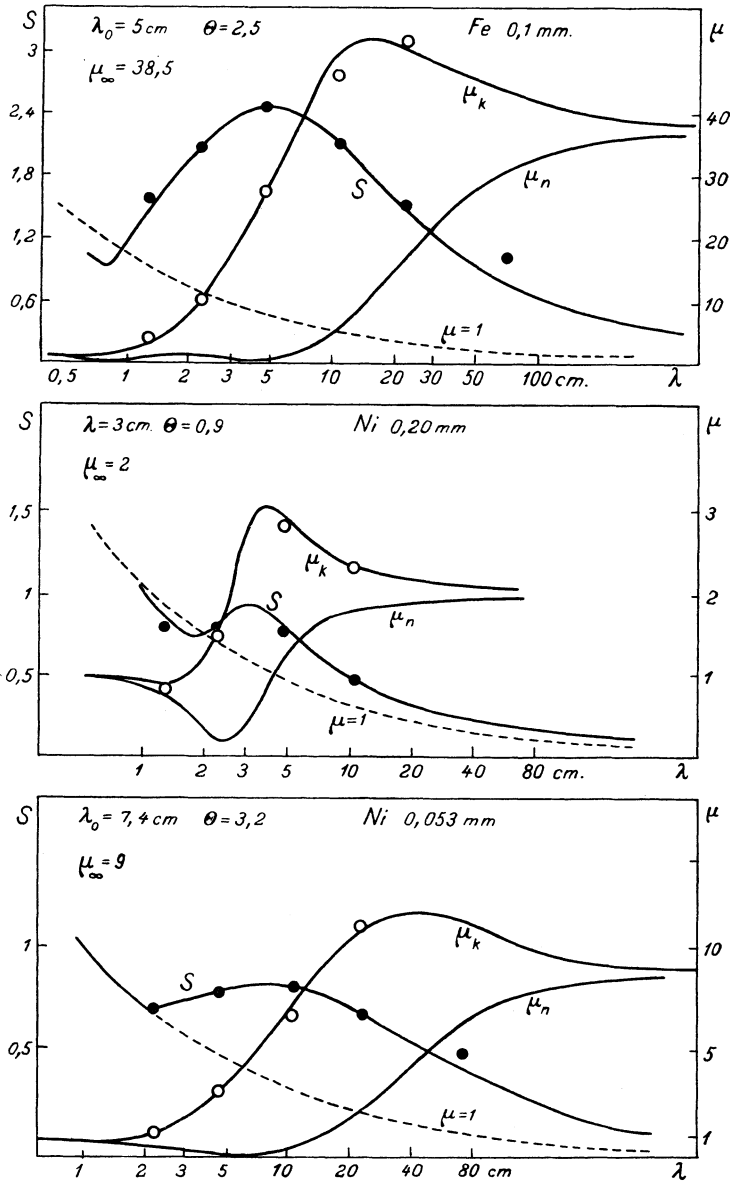
ist, und aus (42) folgt

$$T_0 = 2\pi \sqrt{\frac{K}{MD}} \dots \dots \dots (65)$$

Die magnetische Permeabilität ist in schwachen konstanten Feldern sehr inkonstant, indem sie sich von einigen Zehnern bis zu einigen Hunderten ändert. Da keine Veranlassung vorliegt zu glauben, daß  $M$  und  $N$  im Eisen sehr verschieden sein können, so muß man zur Erklärung der Änderung von  $\mu_\infty$  in (64) annehmen, daß in verschiedenen Sorten das  $D$  stark differiert. In einem solchen Falle muß auf Grund

von (65) auch die eigene Periode der elementaren Magnete sehr unbestimmt sein, was in der Tat zutrifft. Umgekehrt zeigen die Größe  $\varrho$ -max, d. h.  $\varrho$  bei  $\lambda_0$ , sowie der Radius  $a$  große Konstanz. Der auf diese Art erhaltene Wert von  $T_0$  ist die Eigenperiode der gleichbestimmten Schwin-

Fig. 103.



gungen der elementaren Magnete. Über die nicht-gleichbestimmten Schwingungen derselben, sowie über die Berechnung ihrer Dimensionen aus  $T_0$  wurde bereits in Bd. IV, 2 (erste Auflage), Kap. 8, § 15 gesprochen. Ihr Durchmesser (etwa  $2 \cdot 10^{-8}$  cm) erweist sich als etwas kleiner als die Seite eines Würfels, der auf jedes Atom im Eisen entfällt; aus der Avogadrozahl berechnet man  $2,3 \cdot 10^{-8}$  cm. Aus den Parametern  $\mu_\infty$ ,  $\lambda_0$  und  $\theta$  kann auch die fiktive Reibung des Mediums, in dem sie schwingen, bestimmt werden; sie erweist sich 15 mal kleiner als die innere Reibung des Wasserstoffs.

Es muß jedoch bemerkt werden, daß die Banden der magnetischen Spektren im Gebiet der längeren Wellen offenbar durch sehr komplizierte Ursachen bedingt sind, die die Anwendung der erwähnten Rechnungen zur Bestimmung der Dimensionen der schwingenden Zentren dort nicht gestatten. Dies besagt, daß im Gebiet der langen Wellen die Theorie der elastisch-zähen Bewegung irgendwie verändert oder sogar durch irgend eine andere Theorie ersetzt werden muß. R. Gans und R. Loyarte beobachteten das magnetische Spektrum eines Nickeldrahts im Gebiet der Wellen von 21,2 bis 100,4 cm Länge und erhielten die entsprechenden Parameter, die sich auf die von ihnen beobachtete Bande bei  $\lambda_0 = 24,3$  cm bezogen; bereits in diesem Gebiet (siehe Tabelle) ergeben die von diesen Forschern erhaltenen Zahlen Dimensionen der elementaren Magnete, die die Abmessungen der Atome bedeutend übersteigen.

Dorfmann unternahm einen Versuch, die Spektralkurve des Eisens (Fig. 95) unter Anwendung der Quantentheorie zu erklären. Page ging von der kinetischen Theorie aus und suchte einen Weg zur Erklärung der Bande bei  $\lambda = 100$  m, die von Wwedenski und Theodortschik gefunden wurde. Miroljuboff hat die Arbeit von Page kritisiert. Von weiteren Arbeiten muß man eine Vergrößerung des experimentellen Materials erwarten, das die Möglichkeit geben wird, die Gesetzmäßigkeiten in der Lage der Banden der magnetischen Spektren festzustellen und eine theoretische Erklärung derselben zu geben. Die Enträtselung der magnetischen Spektren wird die dunklen Fragen nach dem Ferromagnetismus und nach dem Zusammenhang der magnetischen Erscheinungen mit der Quantentheorie beleuchten.

**§ 7. Die magnetische Zähigkeit.** Die scharfe Bande in den magnetischen Spektren bei  $\lambda = 100$  m, ist in Drähten von 0,043 mm bis 1,42 mm Durchmesser nachgewiesen worden. Das ist die konstanteste Bande, die uns im Gebiet der langen Wellen bekannt ist. Betrachtet man sie vom Standpunkt der elastisch-zähen Bewegung der elementaren Magnete, so muß man in ihr einen Hinweis auf Eigenschwingungen mit einer Periode von etwa  $3,3 \cdot 10^{-7}$  Sekunden und mit einer sehr schwachen Dämpfung erblicken. Befindet sich daher Eisen in einem plötzlich entstehenden oder

plötzlich verschwindenden Magnetfelde, so kann man erwarten, daß die Eigenschwingungen der Elementarmagnete sich im Augenblick der Feldänderung als Schwingungen der Magnetisierung des Eisens offenbaren können, das wieder gedämpfte periodische Änderungen der Magnetisierung, siehe (59), zeigen wird, wenn die bremsende Wirkung der Foucaultschen Ströme nicht vorhanden ist.

Die ersten Versuche zur Ermittlung der Zeit, die erforderlich ist, damit die Magnetisierung des Eisens erscheinen oder verschwinden kann, wurden noch von Helmholtz mit Hilfe seines Pendels unternommen. Doch erlaubten ihm die experimentellen Hilfsmittel der damaligen Zeit nicht, das Zurückbleiben nachzuweisen. Das erste positive Resultat stammt vom Physiologen Gildemeister, der mit Hilfe des Helmholtzschen Pendels der Edelmansschen Konstruktion die Entmagnetisierung eines Bündels von Drähten (bis zu 0,185 mm Durchmesser) untersuchte und dabei fand, daß sie die Hälfte ihres Magnetismus innerhalb von  $3 \cdot 10^{-6}$  bis  $1,7 \cdot 10^{-6}$  sec verlieren. Wwedenski hat diese Erscheinung theoretisch und experimentell untersucht. Da sie von der verzögernden Wirkung der Foucaultschen Ströme maskiert werden kann, wenn die Drähte nicht genügend dünn sind, so berechnete er die Dauer der Ströme in einem unendlich langen Zylinder, wenn das Magnetfeld plötzlich erscheint oder verschwindet. Seine von ihm in Versuchen an dicken Drähten (bis zu 0,1 mm Durchmesser) vollkommen bestätigte Theorie ergibt folgenden Ausdruck für die Änderungszeit der magnetischen Induktion in einem zylindrischen Drahte vom Radius  $b$ :

$$t = 4\pi\mu\sigma_m b^2 \xi \dots \dots \dots (66)$$

hier ist  $\sigma_m$  die elektrische Leitfähigkeit in elektromagnetischen CGS-Einheiten, und  $\xi$  wird nach folgender Tabelle bestimmt, in der  $\vartheta$  den Bruchteil der Induktion bedeutet, um den in der Zeit  $t$  der magnetische Strom im Drahte sich verändert hat:

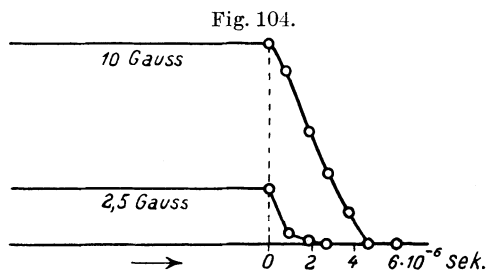
$\vartheta$ Proz.	$\xi$	$\vartheta$ Proz.	$\xi$
50	0,063	90	0,34
70	0,148	99	0,75
80	0,215		

Die Leitfähigkeit des Eisens  $\sigma_m$  beträgt gewöhnlich 7 bis  $9 \cdot 10^{-5}$  und  $\mu$  war in diesen Fällen gleich 100 bis 200. In einem solchen Falle ist die Änderungszeit der Induktion

$$t = 0,176 b^2 \cdot \xi.$$

Man ersieht daraus, daß die Induktion in dünnen Drähten,  $2b = 0,002$  cm, bei Abwesenheit von molekularen Ursachen sich um

50 Proz. ihrer Größe in der Zeit  $t = 4,5 \cdot 10^{-8}$  sec hätte ändern müssen. In Wirklichkeit beträgt, wie Versuche von Wwedenski zeigen, diese Zeit  $4 \cdot 10^{-7}$  bis  $2,3 \cdot 10^{-6}$  sec in Abhängigkeit von der Stärke des verschwindenden Magnetfeldes. Diese Erscheinung ist in Fig. 104 dargestellt. Sie heißt magnetische Zähigkeit. Wie wir sehen, verläuft sie tatsächlich in einer Zeit, die den Perioden, bei denen im Spektrum des Eisens scharfe Banden auftreten, nahe ist. Jedoch folgt diesem kurzfristigen Stadium ein anderes, langsames, das Sekunden, sogar Minuten und tagelang andauert. In diesem Teile wurde die Erscheinung bereits von Ewing, Rayleigh und Klemenčič untersucht, die sie als magnetische Nach-



wirkung bezeichneten. Eine Änderung des Vorzeichens der Magnetisierung wurde dabei nicht beobachtet.

Obwohl also die am Anfang dieses Paragraphen ausgesprochene Annahme bezüglich der Eigenschwingungen der Magnetisierung sich bis jetzt im Versuch nicht bewahrheitet, so wird doch der Prozeß der freien Entmagnetisierung tatsächlich durch dieselbe Größe charakterisiert, wie die Periode, bei der in den magnetischen Spektren die scharfe Bande beobachtet wird. Im Zusammenhang mit diesen Erscheinungen muß auch die von Barkhausen 1919 entdeckte Erscheinung der Stufenmagnetisierung mehr unter dem Namen Barkhausensches Geräusch bekannt, betrachtet werden. Bringt man einen Magnet an eine nicht zu dicke Eisenstange oder an ein Bündel aus Bandeisen, die sich in einer Spule befinden, so hört man in einem Telephon, das über einen Kathodenverstärker mit Spule verbunden ist, ein Geräusch, das einem Rascheln ähnelt; dieses Geräusch zerfällt in einzelne Impulse, wenn die Veränderung des magnetisierenden Feldes sehr langsam (Hundertstel Gauß pro 1 Sekunde) erfolgt. Es ist um so stärker, je weicher das Eisen; geglühter Stahl gibt fast gar kein Geräusch. Weiss und Ribaud finden, daß magnetische Kristalle, wie Magnetit und Pyrotin, den Effekt fast in demselben Maße aufweisen, wie Metalle. Bei Abnahme der Magnetisierung kann das Geräusch infolge der magnetischen Nachwirkung 14 Sekunden lang gehört werden. Gerlach, Lertes und Zschesche betrachten den Barkhausenschen Effekt als ein Resultat der Magnetostriktion, d. h. des Zusammenhanges zwischen der Magnetisierung und den mechanischen Spannungen im Metall. Williams und Tyndall leiteten den Strom aus dem Verstärker in einen Oszillographen, was die Möglichkeit gab, die Anzahl, Größe und Form der einzelnen Impulse zu photographieren. In einem Stahldraht von

1 mm Durchmesser berechnet Tyndall bei  $\mu = 400$  und  $\sigma_m = 2 \cdot 10^{-5}$  die Dauer der Zunahme der Magnetisierung bis zu  $\left(1 - \frac{1}{e}\right)$  ihres Endwertes, nach der Formel (66) von Wwedenski zu  $3 \cdot 10^{-5}$  sec. Dieselbe Dauer erhält man auch beim Versuch; dies weist darauf hin, daß die Foucaultschen Ströme den Effekt maskieren. Indem Tyndall aus der Fläche des Impulses die Menge der zugeführten Elektrizität bestimmt und annimmt, die Magnetisierung erfolge bis zur Sättigung, berechnet er das Volumen des Eisenteilchens, das durch seine plötzliche Magnetisierung den Impuls bedingt. Das Volumen erweist sich als gleich  $1,7 \cdot 10^{-6}$  cm. Obwohl es der Größenordnung nach mit dem Volumen der Kristalle im untersuchten Muster übereinstimmt, wurde doch in anderen Mustern ein direkter Zusammenhang zwischen der Fläche des Impulses und den Dimensionen der kristallinen Struktur nicht gefunden.

Man kann glauben, daß die magnetische Zähigkeit und die Stufenmagnetisierung mit den magnetischen Spektren zusammenhängen, und daß die Enträtselung einer dieser Erscheinungen zur Erklärung der anderen dienen wird.

#### Literatur.

##### Zu § 1.

- W. Arkadjeff: Journ. d. Russ. Phys. Ges. **45**, 312, 1913; **58**, 149, 1926. Physik. Zeitschr. **14**, 928, 1913. Ann. d. Phys. **65**, 643, 1921; **66**, 130, 1921. Zeitschr. f. Phys. **27**, 37, 1924. Philos. Mag. **50**, 157, 1925. „Magnetische Spektroskopie“, russ., 1924. Zeitschr. f. Phys. **38**, 908, 1926.

##### Zu § 2.

- B. Wwedensky: Arbeiten des staatl. Inst., russ., Nr. 6, S. 39, 1925.  
B. Wwedensky und B. Schillerow: Zeitschr. f. Phys. **34**, 309, 1925; Journ. d. Russ. Phys. Ges. **58**, 241, 1926.

##### Zu § 3.

- E. Hagen und H. Rubens: Ann. d. Phys. **11**, 873, 1903.  
W. Arkadjeff: Journ. d. Russ. Phys. Ges. **45**, 46, 1913; **58**, 149, 159, 1926. Ann. d. Phys. **45**, 133, 1914; **75**, 426, 1924; **81**, 649, 1926.  
R. Gans: Ann. d. Phys. **61**, 447, 1920; **66**, 429, 1921.  
G. Mie: Ebenda **2**, 201, 1900.  
W. Arkadjeff: Journ. d. Russ. Phys. Ges. **44**, 165, 1912. Ann. d. Phys. **58**, 105, 1919. Arbeiten des staatl. Inst., russ., Nr. 6, S. 142, 1925.  
A. Leontjewa: Phys. Zeitschr. **23**, 33, 1922. Arbeiten des staatl. Inst., russ., Nr. 6, S. 119, 1925.  
W. Kortschagin: Ann. d. Phys. **67**, 325, 1922. Arbeiten des staatl. Inst., russ., Nr. 6, S. 103, 1925.  
G. Wuckel: Ann. d. Phys. **73**, 427, 1924.  
G. Laville: Ann. d. Phys. **2**, 328, 1924.  
N. Nikitin: Zeitschr. f. Phys. **29**, 263, 1924. Arbeiten des staatl. Inst., russ., Nr. 6, S. 94, 1925. Drahtlose Telegraphie und Telephonie Nr. 26, S. 390, 1924.  
R. Gans und R. Loyarte: Ann. d. Phys. **64**, 209, 1921.  
H. Israel: Zeitschr. f. Phys. **39**, 841, 1926.



- I. Klemenčič: Wied. Ann. **50**, 456, 1893; **53**, 707, 1894.  
 J. Zenneck: Elektron. Schwing., S. 416, 1905.  
 B. Wwedensky und K. Theodortschik: Drahtlose Telegraphie und Telephonie  
 Nr. 13, S. 248, 1922. Ann. d. Phys. **68**, 463, 1922. Phys. Zeitschr. **24**,  
 216, 1923.  
 F. Erhardt: Ann. d. Phys. **54**, 41, 1917.  
 R. Urbschat: Zeitschr. f. Phys. **7**, 260, 1921.  
 W. Kaufmann: Phys. Zeitschr. **17**, 552, 1916.  
 A. Battelli u. L. Magri: Rend. Lincei (2) **15**, 63, 1900.  
 P. Cardani: N. Cim. (4) **7**, 229, 1898.  
 W. Arkadjeff: Journ. d. Russ. Phys. Ges. **56**, 321, 1925; **45**, 103, 1913.  
 Phys. Zeitschr. **14**, 561, 1913; **22**, 511, 1921. Arbeiten des staatl. Inst., russ.,  
 Nr. 6, S. 142, 1925.  
 W. Mitjaeff: Journ. d. Russ. Phys. Ges. **58**, 181, 1926. Zeitschr. f. Phys. **38**,  
 716, 1926.  
 N. Akuloff: Journ. d. Russ. Phys. Ges. **58**, 577, 1926; Arbeiten des staatl. Inst.  
 Nr. 15, S. 63, 1926.

Zu § 4.

- R. A. Millikan: Science **62**, 425, 1925. Nature, Dez. 1925.  
 W. Arkadjeff: Zeitschr. d. Russ. Phys. Ges. **57**, 57, 1925.

Zu § 6.

- W. Arkadjeff: Journ. d. Russ. Phys. Ges. **45**, 312, 1913; **56**, 321, 1925; **57**, 241,  
 1925. Magnet. Spektroskopie, S. 22, 1924. C. R. **183**, 777, 1926.  
 W. Meier: Ann. d. Phys. **31**, 1017, 1910.  
 W. Arkadjeff: Zeitschr. d. Russ. Phys. Ges. **56**, 217, 1924. Zeitschr. f. Phys.  
**27**, 37, 1925. Magnet. Spektroskopie, Nachtrag 1924.  
 J. Dorfmann: Zeitschr. f. Phys. **17**, 98, 1923.  
 L. Page: Phys. Rev. **21**, 456, 1923.  
 N. Miroljuboff: Journ. d. Russ. Phys. Ges. **57**, 435, 1925.

Zu § 7.

- H. Helmholtz: Pogg. Ann. **83**, 505, 1851.  
 M. Gildemeister: Ann. d. Phys. **23**, 401, 1907.  
 B. Wwedensky: Wissensch. Nachr. des Staatsverlages, Ausg. III „Physik“, russ.,  
 S. 156, 1922. Journ. d. Russ. Phys. Ges. **55**, 1, 1923. Ann. d. Phys. **64**,  
 609, 1921; **66**, 110, 1921. Arbeiten des staatl. Inst., russ., Nr. 6, S. 60, 1925.  
 J. A. Ewing: Phil. Trans. **176**, 589, 1885. Magnetic. induction in iron.  
 Lord Rayleigh: Phil. Mag. **23**, 225, 1887.  
 I. Klemenčič: Wied. Ann. **62**, 68 u. **63**, 61, 1897.  
 A. Bernini: N. Cim. **2**, 291, 1911 u. **3**, 295, 1912.  
 H. Barkhausen: Phys. Zeitschr. **20**, 401, 1919.  
 B. Van der Pol: Proc. Acad. Amst. **23**, 637, 1921; **23**, 980, 1922.  
 W. Gerloch und P. Lertes: Zeitschr. f. Phys. **4**, 383, 1921. Phys. Zeitschr. **22**,  
 568, 1921.  
 P. Weiss u. G. Ribaud: Journ. d. Phys. (6) **3**, 74, 1922.  
 K. Zschiesche: Zeitschr. f. Phys. **11**, 201, 1922.  
 S. R. Williams: Phys. Rev. (2) **22**, 526, 1923.  
 E. P. T. Tyndall: Ebenda **24**, 439, 1924.

Zusatz zu Kap. IV, § 1.

## Die Theorie von E. C. Stoner und J. D. Main Smith (1924).

In Kap. 3, § 1 befindet sich die Tabelle des periodischen Systems der Elemente von D. J. Mendelejeff, und es ist dort gezeigt, daß die Zahlen  $N = 2, 8, 18, 32$  der Elemente in den Perioden dieses Systems der Gleichung

$$N = 2n^2 \dots \dots \dots (1)$$

genügen, wo  $n = 1, 2, 3$  und  $4$  ist. In § 5 desselben Kapitels wurden zum erstenmal die Elektronenschalen  $K, L, M, N, O, P$  erwähnt und ihr allmählicher Aufbau durch Hinzufügung eines Elektrons, wenn man von einem Element zum nächsten in Richtung der zunehmenden Ordnungszahlen übergeht. Dort ist auch von den Energieniveaus die Rede gewesen, die in verschiedenen Schalen vorhanden sind und auf Grund der Resultate der Erforschung der Röntgenspektren bestimmt werden. Die Anzahl der Niveaus in den verschiedenen Schalen ist folgende:

$$\begin{array}{l} \text{Schalen} \dots \dots \dots K \ L \ M \ N \ O \ P \} \dots \dots \dots (2) \\ \text{Anzahl der Niveaus} \dots \dots \dots 1 \ 3 \ 5 \ 7 \ 5 \ 3 \} \end{array}$$

Die Zahl der Elektronen, die den Atomkern umgeben, ist gleich der Ordnungszahl  $Z$  des betreffenden Elementes. Einer jeden Elektronenbahn entsprechen vor allem zwei Quantenzahlen: die Hauptquantenzahl  $n$  und die azimutale  $k$ ; das Symbol der Bahn wird in der Gestalt  $n_k$  dargestellt. Alle Bahnen einer Schale haben eine gemeinsame Hauptquantenzahl, und zwar:

$$\begin{array}{l} \text{Schalen} \dots \dots \dots 1 \ 2 \ 3 \ 4 \ 5 \ 6 \} \dots \dots \dots (3) \\ \text{Hauptquantenzahl} \quad n = K \ L \ M \ N \ O \ P \} \end{array}$$

Die azimutale Quantenzahl  $k$  kann  $n$  Werte  $k = 1, 2, 3 \dots n$  annehmen. Alle Bahnen, die gleiche  $n$  und  $k$ , d. h. ein gleiches  $n_k$  besitzen, bilden eine Untergruppe, so daß die Anzahl der Untergruppen in jeder Schale der Hauptquantenzahl  $n$  dieser Schale gleich ist:

$$\begin{array}{l} \text{Schalen} \dots \dots \dots K \ L \ M \ N \ O \ P \} \dots \dots \dots (4) \\ \text{Anzahl der Untergruppen} \quad n_k \ 1 \ 2 \ 3 \ 4 \ 5 \ 6 \} \end{array}$$



des Spektrums klar zutage. Auf diesen Zusammenhang hat als erster W. Grotrian (1922) hingewiesen, besonders aber A. Landé (1924). Im Jahre 1925 erschien eine Schrift von A. Sommerfeld, der für die Ideen von Stoner eintritt. In den Schriften von Stoner und A. Sommerfeld findet man eine ausführliche Darlegung der neuen Theorie und ihrer zahlreichen Anwendungen auf verschiedene Probleme, die mit der Frage nach dem Bau des Atoms zusammenhängen. Wir begnügen uns mit einigen Andeutungen.

Als wesentlich erscheint in der neuen Theorie die Einteilung der Elektronenschalen nicht in  $n$ , sondern in  $2n - 1$  Untergruppen. Somit wird die Zahl der Untergruppen gleich der Zahl der Energieniveaus.

Die Indizes (6) der Energieniveaus, die Sommerfeld in der vierten Auflage seines Buches „Atombau und Spektrallinien“ mit den Buchstaben  $k_1$  und  $k_2$  bezeichnete, bezeichnet Landé mit  $k$  und  $j$ ; die gleichen Bezeichnungen benutzt auch Stoner. Bedeutet  $A$  eine von den Schalen  $K, L, M$  usw., so ist das allgemeine Symbol des Röntgenschen Energieniveaus  $A_{kj}$ .

Die Untergruppe wird durch drei Quantenzahlen charakterisiert: die Hauptquantenzahl  $n$ , die für alle Untergruppen einer gegebenen Schale gleich ist, siehe (3), die azimutale  $k$  und die innere  $j$ . Als Symbol der Untergruppe erscheint jetzt nicht mehr  $n_k$ , sondern  $n_{kj}$ . Das Auswahlprinzip ergibt für die möglichen Spektrallinien solche Term-paare, für die die Differenz der azimutalen Quantenzahlen  $k$  entweder  $+1$  oder  $-1$  beträgt, während für die inneren  $j$  diese Differenz  $+1, -1$  oder  $0$  sein kann.

Die Zahl der Elektronen in den verschiedenen Untergruppen oder, was jetzt dasselbe ist, in den verschiedenen Energieniveaus beträgt  $2j$ . Dabei entsprechen die Zahl, die Lage und die Indizes der  $j$ -Niveaus vollkommen den typischen Dublettserien der Bogenspektren der Alkalien. Sommerfeld gibt folgende Tabelle, die sich jedoch von der entsprechenden Stonerschen durch die Bezeichnung der Dubletterme unterscheidet.

$K$	$L_{11}$	$L_{21}$	$L_{22}$	$M_{11}$	$M_{21}$	$M_{22}$	$M_{32}$	$M_{33}$	$N_{11}$	$N_{21}$	$N_{22}$	$N_{32}$	$N_{33}$	$N_{43}$	$N_{44}$
1 s	1 s	2 $p_1$	2 $p_2$	3 s	3 $p_1$	3 $p_2$	3 $d_2$	3 $d_3$	4 s	4 $p_1$	4 $p_2$	4 $d_2$	4 $d_3$	4 $f_3$	4 $f_4$
2	2	2	4	2		4	4	6	2	2	4	4	6	6	8

In der ersten Zeile stehen die Symbole der Energieniveaus mit den Indizes  $k, j$  nach dem Schema (6). In der zweiten befinden sich die Dubletterme des sichtbaren und des ultravioletten Teiles des Spektrums; die Indizes sind hier gleich den Zahlen  $j$  in der ersten Zeile. In der letzten Zeile stehen die Zahlen der Elektronen in den Unter-

gruppen; sie betragen  $2j$ . Die Zahl der Untergruppen ist jedoch gleich der Zahl der Energieniveaus, d. h. sie beträgt  $2n - 1$ . Somit ist die Zahl der Elektronen in der  $L$ -Schale nicht gleich  $4 + 4$ , wie Bohr annahm, siehe (5), sondern  $2 + 2 + 4$ ; in der  $M$ -Schale nicht  $6 + 6 + 6$ , sondern  $2 + 2 + 4 + 4 + 6$  usw. Man sieht leicht, daß in der  $n$ -ten Schale die Zahl der Elektronen

$$2 \left\{ 2 + 4 + 6 + \dots + 2(n-1) \right\} + 2n = 4 \frac{(n-1)n}{2} + 2n = 2n^2$$

beträgt, wie es auch sein muß, siehe (1), d. h. 2, 8, 18, 32.

Es ist sehr interessant, daß der „Anbau“ in den inneren Schalen (Kap. 4, § 1), der oben erwähnt wurde, ganz fortfällt. Nach der Theorie von Stoner haben wir es nicht mit einem Anbau an bereits bestehende Untergruppen zu tun, sondern mit einem Aufbau von neuen Untergruppen. So hatten wir nach Bohr in der  $M$ -Schale für Ca (20) zwei Untergruppen  $3_1$  und  $3_2$  mit  $4 + 4$  Elektronen und zugleich bereits zwei Elektronen der Untergruppe  $4_1$  der  $N$ -Schale. Mit Sc (21) beginnt ein Anbau in den Untergruppen  $3_1$  und  $3_2$ , wobei die Zahl der Elektronen in diesen von 4 auf 6 steigt; gleichzeitig wird die Untergruppe  $3_3$  gebaut, in der die Zahl der Elektronen gleichfalls auf 6 gebracht wird. Im ganzen kommen  $2 + 2 + 6 = 10$  Elektronen hinzu. In der  $N$ -Schale findet zweimal ein Anbau statt, was in Kap. 4, § 1 ausführlich beschrieben ist.

Nach Stoner haben wir in der  $M$ -Schale eines Calciumatoms  $2 + 2 + 4$  Elektronen in den Untergruppen  $3_{11}$ ,  $3_{21}$  und  $3_{22}$ , sowie 2 Elektronen in der Untergruppe  $4_{11}$  der  $N$ -Schale. Darauf beginnt mit Se nicht ein Anbau in diesen drei Untergruppen, sondern ein Aufbau von zwei neuen Untergruppen  $3_{32}$  und  $3_{33}$  mit  $4 + 6 = 10$  Elektronen. Etwas Analoges haben wir in der  $N$ -Schale. Mit Y (39) beginnt der Aufbau der Untergruppen  $4_{32}$  und  $4_{33}$ , die  $4 + 6 = 10$  Elektronen enthalten; mit Ce (58) beginnt der Aufbau von weiteren Untergruppen  $4_{43}$  und  $4_{44}$  mit  $6 + 8 = 14$  Elektronen (seltene Erden). Jedesmal, wenn der Aufbau irgend einer Untergruppe beendet ist, wird eine symmetrische Lage der Elektronenbahnen erreicht, bei der das volle Moment der Bewegungsgröße des ganzen Atoms und folglich, nach der Theorie von Landé (Kap. 5, § 4), die innere Quantenzahl  $j$  gleich Null wird. Wie man aus der obigen Tabelle, in deren dritter Zeile die Anzahl der Elektronen in den Untergruppen steht, sieht, ist die erste Untergruppe einer jeden Schale aufgebaut, wenn sich in ihr zwei Elektronen befinden. Dies entspricht den Erdalkalien, in deren Spektren in der Tat der Grundterm ein  $j = 0$  besitzt. Wir gehen nicht auf weitere Einzelheiten ein. L. de Broglie und A. Dauvillier (1924) teilen die  $M$ -Schale in sechs, die  $N$ -Schale in

zehn Untergruppen ein. Dauvillier gibt folgende Verteilung der Elektronen auf diese Untergruppen:

$K$	$L_3$	$L_2$	$L_1$	$M_6$	$M_5$	$M_4$	$M_3$	$M_2$	$M_1$	$N_{10}$	$N_9$	$N_8$	$N_7$	$N_6$	$N_5$	$N_4$	$N_3$	$N_2$	$N_1$
2	2	2	4	2	2	4	2	4	4	2	2	4	2	4	4	2	4	4	4

**Literatur.**

E. C. Stoner: Phil. Mag. (6) **48**, 710, 1924.  
 J. D. Main Smith: Journ. of Chem. Ind. **43**, 323, 1924; „Chemistry and Atomic Structur“. London 1924.  
 A. Sommerfeld: Phys. Zeitschr. 1925, S. 70.  
 W. Grotrian: Zeitschr. f. Phys. **8**, 116, 1922; **18**, 169, 1923.  
 A. Landé: Zeitschr. f. Phys. **16**, 391, 1923; **24**, 88, 1924.  
 L. de Broglie u. A. Dauvillier: Journ. d. Phys. **6**, 1, 1924.  
 A. Dauvillier: C. R. **178**, 476, 1924.

# Namenregister

## der im Text genannten Autoren.

- Akeson, N., Das Ionisationspotential 335.
- Allen, H. St., Die photoelektrische Empfindlichkeit des passiven Eisens 458.
- Andrade, N., Die Röntgenstrahlen 222.
- Ardadjew, W. K., Elektrische Strahlen 315; die elektromagnetische Spektroskopie der Metalle 646.
- Arnold, Versuche mit der Roselegierung 6.
- Aston, F. W., Die Isotopie der nicht-radioaktiven Elemente 554; Methode der positiv geladenen Teilchen 604.
- Auger, P., Der Compton-Effekt 417.
- Babcock, H. D., Die spezifische Ladung des Elektrons 23.
- Back, Die Röntgenstrahlen 219.
- Baeyer, O., Die infraroten Strahlen 310.
- Bahr, Eva v., Bandenspektren 295; die Stoßionisation 330.
- Bär, R., Ladungen der Teilchen 22.
- Barkla, Charakteristische Röntgenstrahlen 203.
- Barner, E. F., Bandenspektren 297.
- Basilewicz, W. W., Theorie des photoelektrischen Effekts 465.
- Bates, L. F., Zertrümmerung der Atome 136.
- Bauer, E., Der Compton-Effekt 417.
- Bazzoni, C. B., Die Röntgenstrahlen 259; ultraviolette Strahlen 302.
- Begeman, Bestimmung der Ladung  $e$  3.
- Bennewitz, K., Die Nullenergie 38.
- Berg, O., Entdeckung des Ma und Re 58.
- Bergen-Davis, Die Ionisation der Gase 337.
- Berzelius, Elektrische Theorie der chemischen Verbindungen 123, 518.
- Bestelmeyer, A., Methode zur Bestimmung von  $e/m$  1, 22.
- Bijl, K. J. van der, Der Niederspannungsbogen 340.
- Bingel, J., Die photoelektrische Leitfähigkeit 476.
- Bjerrum, N., Das Bandenspektrum 281.
- Bloch, L. und E., Das ultraviolette Spektrum 306.
- Bohr, N., Prinzip der mechanischen Transformierbarkeit 42; der Bau des Atoms 54, 68, 75, 82, 85, 87; Modell des Wasserstoffmoleküls 121; das Entstehen des magnetischen Moments des Atoms 124; das Korrespondenzprinzip 184, 193; die Terme der Röntgenstrahlen 248; die Bezeichnung der Funkenspektren 255; die Quantentheorie des Lichtes 391.
- Boltzmann, L., Die Interferenzmethode 314.
- Born, Das kubische Modell 121; Berechnung der Elektronenaffinität 175.
- Bothe, W., Der Compton-Effekt 422; Theorie des normalen photoelektrischen Effekts 465.
- Brackett, F. S., Die dritte Wasserstoffserie 63.
- Bragg, W. H. und W. L., Wellenlängen der charakteristischen Strahlen 208; Röntgenstrahlen und Kristalle 264; Brennpunktmethode 273.
- Braun, L., Die photoelektrische Wirkung 450.
- Brillouin, L., Die Brechung des Strahles 398.
- Broek, van der, Die Anzahl der Elektronen im Atom und die Ordnungszahl der Elemente 68.
- Brönsted, Die Effusionsmethode 607.

- de Broglie, Bewegungen der Rauchtteilchen 18; die Röntgenstrahlen 261; Methode des Drehkristalls 273; die Quantentheorie des Lichtes 386; der Stoß eines Quantums auf ein bewegtes Elektron 418; photoelektrische Erscheinungen 434; die Theorie von E. C. Stoner 684.
- Brown, R., Brownsche Bewegung 11.
- Buchwald, E., Das Korrespondenzprinzip 198.
- Bunsen, Die Photochemie 531.
- Burger, H. C., Die Quantentheorie des Lichtes 393.
- Carbonelle**, Erforschung der Brownschen Bewegung 11.
- Cario, H., Die sensibilisierte Fluoreszenz 495.
- Catalán, M. A., Die inneren Quantenzahlen 167.
- Chadwick, J., Zertrümmerung der Atome 134.
- Chapman, Die thermische Diffusion 603.
- Clark, Die Röntgenstrahlen 222.
- Comas Sola, J., Die Quantentheorie des Lichtes 394.
- Compton, A. H., Die Quantentheorie des Lichtes 396; der Compton-Effekt 400.
- Compton, K. T., Die Ionisation der Gase 339.
- Compton, P. T., Messung der Radiationspotentiale des Wasserstoffatoms 357.
- Coster, D., Die Terme der Röntgenstrahlen 249; die Bezeichnung der Funkenspektren 255.
- Crookes, W., Die nicht-radioaktiven Isotopen 560.
- Curie, M., Die Trennung der nicht-radioaktiven Isotopen 596.
- Curtis, Das linienreiche Heliumspektrum 169.
- Czerny, M., Methode der Reststrahlen 309.
- Danysz, J.**, Das Spektrum der  $\beta$ -Strahlen 243.
- Darwin, C. G., Zusammenstöße von  $\alpha$ -Teilchen mit Wasserstoffatomen 132; Röntgenstrahlen 208; Kristalle 271; die Quantentheorie der Dispersion 397.
- Dauvillier, A., Der Compton-Effekt 421; die Theorie von E. C. Stoner 684.
- Davies, Ann., Die Ionisation der Gase 339.
- Debye, P., Die Lichtbrechung in Wasserstoff 89; Wellenlängenmessung der Röntgenstrahlen 274; die Quantentheorie des Lichtes 402; Theorie der photoelektrischen Erscheinungen 463.
- Dempster, A. J., Die nicht-radioaktiven Isotopen 569; Methode der positiv geladenen Teilchen 604.
- Deslandres, H., Das Bandenspektrum 280.
- Dessauer, Die Röntgenstrahlen 219; der Compton-Effekt 420.
- Dobronrawoff, N. J., Der photoelektrische Effekt 461.
- Duane, W., Die Röntgenstrahlen 250; die Quantentheorie des Lichtes und die Reflexion 396.
- Eddington, A. S.**, Die Isotopen 586.
- Egerton, A. C., Die Destillationsmethode 610.
- Ehrenfest, P., Die Adiabatenhypothese 42; Theorie der Bandenspektren 290; die Diffraktionsgitter 397.
- Ehrenhaft, F., Die Subelektronen 17.
- Einsporn, E., Die Quecksilberdämpfe 343.
- Einstein, A., Mathematische Theorie der Brownschen Bewegung 11; die Abhängigkeit der Masse des Elektrons von der Geschwindigkeit 22; das Wesen der Strahlungsenergie 45; Ableitung der Planckschen Formel für die schwarze Strahlung 48; Theorie der photoelektrischen Erscheinungen 237; Gase bei niedrigen Temperaturen 391; der photoelektrische Effekt 400; die Quantentheorie 428; das photochemische Gesetz 531.
- Ellis, C. D., Die Struktur des Atomkerns 140; die  $\gamma$ -Strahlen 223; die Röntgenstrahlen 244.
- Elster, J., Der selektive photoelektrische Effekt 449.
- Enskog, Die thermische Diffusion 603.



- Eucken, A., Theorie der Bandenspektren 290.
- Ewald, P. P., Theorie der Reflexion 271.
- Fajans**, Entdeckung des Verschiebungsgesetzes bei radioaktiven Umwandlungen 59; die Elektronenaffinität der Haloide 175; die photoelektrische Leitfähigkeit 471; der Verschiebungssatz 555.
- Faraday, Elektrolytische Gesetze 1.
- Flamm, M., Die spezifische Ladung des Elektrons 23.
- Fletcher, H., Untersuchung der Brownschen Bewegung in Gasen 15.
- Foot, P. D., Die Bestimmung der Größen  $V_i$  und  $\lambda_i$  für Gase und Dämpfe 259; die Ionisation der Gase 339; Alkalien 347; der Compton-Effekt 421.
- Försterling, K., Erweiterung der Lehre über die adiabatischen Invarianten 45; die Quantentheorie des Lichtes 418.
- Fowler, A., Das linienreiche Heliumspektrum 169; das Spektrum des dreifach ionisierten Siliciums 171.
- Franck, J., Der metastabile Zustand des Atoms 120; kontinuierliche Spektre 174; Gasionisation 319; die Stoßionisation 326; Untersuchung der Photolumineszenz 495.
- Fränkel, J. I., Photoelektrische Erscheinungen 460.
- Fränz, H., Das Leuchten bei chemischen Reaktionen 543.
- Friman, Die Röntgenstrahlen 221.
- Gale**, H. G., Der neue Versuch von Michelson 642.
- Gans, R., Das magnetische Spektrum 676.
- Gehroke, E., Die Struktur des Atomkerns 140.
- Geiger, H., Der Compton-Effekt 422.
- Geitel, H., Der selektive photoelektrische Effekt 449.
- Gerlach, W., Die Elektronenaffinität 176; photoelektrische Erscheinungen 462.
- Gilchrist, L., Messung des inneren Reibungskoeffizienten der Luft 6.
- Gildemeister, Die magnetische Zähigkeit 677.
- Glagolewa-Arkadjewa, A. A., Elektrische Strahlen 315.
- Goldstein, E., Das linienreiche Heliumspektrum 169.
- Götze, R., Das Heliumspektrum 168.
- Goucher, F. S., Das Ionisationspotential 335.
- Gross, E. F., Untersuchung der Photolumineszenz 501.
- Grottrian, W., Die Theorie von E. C. Stoner 683.
- Gudden, B., Der photoelektrische Effekt 454; die photoelektrische Leitfähigkeit 468.
- Guthnik, P., Die Anwendung der photoelektrischen Methode in der Astronomie 457.
- Gyulai, Z., Die photoelektrische Leitfähigkeit 477.
- Haas-Lorentz**, G. L. de, „Die Brownsche Bewegung“ 13.
- Haber, F., Das Leuchten bei chemischen Reaktionen 542.
- Hagen, Optische Methode der magnetischen Spektroskopie 655.
- Hallwachs, Photoelektrische Erscheinungen 444.
- Halpern, O., Die Quantentheorie des Lichtes 418.
- Harkins, W. D., Stabilität des Heliumkerns 129; die Kernstruktur der Elemente in der Erdkruste 138; die Trennung der nicht-radioaktiven Isotopen 597; die Diffusionsmethode 606.
- Harrington, E., Messung des inneren Reibungskoeffizienten der Luft 6.
- Hartley, Die photochemische Methode 601.
- Herrmann, K., Photoelektrische Erscheinungen 448.
- Hertz, G., Die Gasionisation 319; die Stoßionisation 326.
- Hertz, H., Die Wellentheorie des Lichtes 391.
- Herzfeld, K. F., Die Dispersion 398.
- Heurlinger, T., Das Bandenspektrum 281.
- Hevesy, Entdeckung des Hf 58; die Effusionsmethode 607.

- Hjalmar, Die Röntgenstrahlen 219; Kristalle 271.
- Holst, Helge, Die Bohrsche Theorie 117.
- Holtsmark, J., Die Wellenlängen der *K*-Strahlen 259.
- Holweck, M. F., Die weichen Röntgenstrahlen 262.
- Hopfield, J. J., Das ultraviolette Spektrum 306.
- Horton, F., Die Ionisation der Gase 339; photoelektrische Erscheinungen 462.
- Hoyt, Die Röntgenstrahlen 222.
- Hubbard, J. C., Die Verteilung der Energie unter den Elektronen 410.
- Hughes, A. L., Die Wellenlängen der *K*- und *L*-Strahlen 259; die photoelektrischen Erscheinungen in Gasen 478.
- Hull, A. W., Wellenlängenmessung der Röntgenstrahlen 274.
- Hunt, F. L., Die Röntgenstrahlen 250.
- J**ouncey, G. E. M., Zerstreung der harten Röntgenstrahlen 413; Theorie der photoelektrischen Erscheinungen 465.
- Jevons, W., Die Spektren der Isotopen 591.
- Imes, Bandenspektren 296.
- Joffe, A. J., Untersuchung von kleinsten suspendierten Teilchen 21; der photoelektrische Effekt 461.
- Joos, G., Die Spektren der Isotopen 587.
- Ives, H. E., Photoelektrische Erscheinungen 452.
- K**aempff, F., Die photoelektrische Leitfähigkeit 475.
- Kallmann, H., Der Compton-Effekt 421; das Leuchten bei chemischen Reaktionen 543.
- Kamerlingh-Onnes, H., Radioaktive Isotopen 557; die Supraleitfähigkeit 614; konstanter Strom in einem homogenen Metallkreis 626.
- Kaye, G. W. C., Die Röntgenstrahlen 253.
- Keesom, W. H., Das kryogene Institut 614.
- Kelvin, Lord, Atommodell 67.
- Chwolson, Die Physik 1914—1926.
- Kepler, Flächengesetz 89.
- Kirsch, G., Zertrümmerung der Atome 136.
- Klein, O., Die Stoßionisation 342.
- Knipping, P., Die Ionisation der Gase 339.
- Kolowrat-Czerwinski, L. S., Radioaktive Isotopen 554.
- Konstantinowsky, D., Versuche mit suspendierten Tröpfchen 20.
- Kortschagin, Wellen in Drähten 658.
- Kossel, W., Die chemische Verwandtschaft 122; Verschiebungsgesetz 157; die Elektronenaffinität 174; die Röntgenstrahlen 238; die Synthese der Spektren 263; das Entstehen der Moleküle aus Atomen 521.
- Kramers, H. A., Die Bohrsche Theorie 117; das Heliumatom 120; das Korrespondenzprinzip 183.
- Kramers, K. A., Die Quantentheorie des Lichtes 391.
- Kratzer, A., Bandenspektren 297; die Spektren der Isotopen 588.
- Krüger, Thea, Erregung und Ionisation der Gase durch Elektronenstöße 356.
- Krutkoff, J. A., Die Quantenlehre 42; das Analogieprinzip 183.
- Kulenkampff, H., Die Energie des Spektrums 253.
- Kunz, Die photoelektrische Photometrie 457.
- Kurth, E. H., Die Röntgenstrahlen 259.
- L**andé, A., Das kubische Modell 121; die inneren Quantenzahlen 167.
- Langevin, Brownsche Bewegung 13; Nullenergie 38; die Supraleiter 622.
- Langmuir, J., Das statische Modell 121; die Gasionisation 339.
- Laue, Die Diffraction der Röntgenstrahlen in Kristallen 204, 263.
- Laville, Wellen in Drähten 659.
- Lee, J., Versuche an Schellackkügelchen 20.
- Lenard, P., Die Ionisation des Atoms 325; Theorie der photoelektrischen Erscheinungen 463.
- Lenz, H., Der Hall-Effekt im Diamanten 478.
- Lenz, W., Stabilität des Heliumkerns 129, 139; das Bandenspektrum 281.

- Le Roux, Röntgenstrahlen 204.
- Levi-Civita, T., Fragen der klassischen und der relativistischen Mechanik 389.
- Lewis, G. N., Das statische Modell 121.
- Lewitskaja, M. A., Elektrische Strahlen 314.
- Lindemann, F. A., Schmelzen von Körpern 38; der selektive photoelektrische Effekt 449; die Trennung der Isotopen auf chemischem Wege 598; die Geschwindigkeit der Ionen bei der Elektrolyse 602.
- Loomis, F. W., Bandenspektren 297.
- Lorentz, H. A., Die Abhängigkeit der Masse des Elektrons von der Geschwindigkeit 22; Interferenz der Strahlen 47; die Isotopen 586.
- Loyarte, R., Das magnetische Spektrum 676.
- Lukirski, P. J., Die Röntgenstrahlen 261; Ionisation der Gase durch rasche Elektronen 364.
- Lyman, T., Übergang von den Röntgen- zu den ultravioletten Strahlen 263; ultraviolette Strahlen 302.
- Mark, H.**, Der Compton-Effekt 421.
- Marsden, E., Einwirkung von  $\alpha$ -Teilchen auf Wasserstoff 130.
- Marx, E., „Handbuch der Radiologie“ 1; die Quantentheorie des Lichtes 394.
- McLennan, J. C., Die Synthese der Spektren 263; das ultraviolette Spektrum 306; das Resonanzpotential 336.
- Meissner, W., Das flüssige Helium 615.
- Meitner, Fr. Prof. L., Die Struktur des Atomkerns 139; die  $\gamma$ -Strahlen 242; der Compton-Effekt 417.
- Mendeleeff, D. J., Periodische Tabelle 55, 114.
- Merton, F. L., Die Spektren der Isotopen 587; die photochemische Methode 601.
- Michel, G., Prüfung der Planckschen Formel 31.
- Michelson, A. A., Trabanten der Spektrallinien 100; Theorie des neuen Versuches 635.
- Mie, G., Formel für die Dimensionen der Teilchen 21; der Compton-Effekt 417.
- Millikan, Unmittelbare Messung der Ladung des Elektrons 1; die Energie eines Moleküls bei  $0^\circ$  30; Übergang von den Röntgen- zu den ultravioletten Strahlen 263; das ultraviolette Spektrum 303; der Niederspannungsbogen 341; photoelektrische Erscheinungen 437.
- Möbius, W., Elektrische Strahlen 314.
- Mohler, F. L., Die Bestimmung der Größen  $V_i$  und  $\lambda_i$  für Gase und Dämpfe 259; die Ionisation der Gase 339; Alkalien 347.
- Moseley, Bestimmung der Ordnungszahlen der Elemente 55, 69; Röntgenstrahlen 204, 208; Röntgenstrahlen der Kristalle 270.
- Mulliken, R. S., Die Spektren der Isotopen 591.
- Nernst, W.**, Kritische Untersuchung der Planckschen Formel 31; Nullenergie 38; die Dissoziation des Moleküls 539; die chemische Konstante 546.
- Neumann, G., Die spezifische Ladung des Elektrons 22.
- Newman, F. H., Das Ionisationspotential 335.
- Newton, Theorie des Lichtflusses 46.
- Nichols, E. F., Das infrarote Spektrum 307; elektrische Strahlen 314.
- Noddack, W., Entdeckung des Ma und Re 58.
- Olmstead**, Messung der Radiationspotentiale des Wasserstoffatoms 357.
- Ornstein, L. S., Die Quantentheorie des Lichtes 393.
- Paech, G.**, Photoelektrische Erscheinungen 444.
- Paneth, Entdeckung des Hf 58.
- Parankiewicz, Ladungen der Teilchen 21.
- Parson, L., Das statische Modell 121.
- Paschen, F., Die spezifische Ladung des Elektrons 23; die dritte Wasserstoffserie 63; Bestimmung der Rydbergkonstante für H und He 79; Nachprüfung der Sommerfeldschen Theorie 109; die Serienformeln 146; das Neonspektrum 158; das Heliumspektrum

- 168; das Al-Spektrum 170; Metalldämpfe und Edelgase 351; die Photo- lumineszenz im Helium 502.
- Pauli, jun., W., Modell des ionisierten Wasserstoffmoleküls 121; das Magneton 125; der Compton-Effekt 413.
- Pawloff, W. J., Die Stoßionisation 330.
- Perrin, „Das Atom“ 1; Erforschung der Brownschen Bewegung 12; der Compton-Effekt 417.
- Pettersson, H., Zertrümmerung der Atome 136.
- Pike, Die photoelektrische Photometrie 457.
- Planck, Die Entdeckung der Größe  $h$  27; Absorption der Strahlungsenergie 48; die Quantentheorie des Lichtes 394.
- Pohl, R., Der selektive Effekt 428; die photoelektrische Leitfähigkeit 468.
- Popesco, J. G., Der photoelektrische Effekt im Quecksilber 459.
- Prager, Die Anwendung der photoelektrischen Methode in der Astronomie 457.
- Pringsheim, P., Der selektive Effekt 428; Fluoreszenz und Phosphoreszenz 485.
- Prout, W., Die nicht-radioaktiven Isotopen 559.
- Pzibram, Untersuchung des Phosphor- nebels 20.
- Pulley, J. E. G., Die Trennung der Isotopen 602.
- R**app, J. M., Messung des inneren Reibungskoeffizienten der Luft 6.
- Rau, H., Die Ionisation der Gase 336.
- Reboul, G., Die weichen Röntgenstrahlen 262.
- Regener, Die Ladung des Elektrons 20.
- Richardson, O. W., Die Röntgenstrahlen 259; ultraviolette Strahlen 302; Theorie des photoelektrischen Effekts 466.
- Ritz, Prinzip der Kombination von Termen 65, 155.
- Robinson, H., Die Röntgenstrahlen 261.
- Rogers, J. St., Zertrümmerung der Atome 136.
- Rognley, Die Alkalien 347.
- Rollefson, G. K., Versuche mit Fe 259.
- Röntgen, Die Röntgenstrahlen 253.
- Roscoe, Die Photochemie 531.
- Rose, H., Die photoelektrische Leitfähigkeit 475.
- Rosenberg, H., Die photoelektrische Photometrie 457.
- Roshdestwenski, D. S., Die Linien- spektren 160.
- Ross, P. A., Die Zerstreuung der grünen Quecksilberlinie 421.
- Rosseland, S., Die Röntgenstrahlen 247; die Stoßionisation 342.
- Ruark, A. E., Der Compton-Effekt 421.
- Rubens, H., Prüfung der Planck'schen Formel 31; Bandenspektren 295; das infrarote Spektrum 307; optische Methode der magnetischen Spektroskopie 655.
- Rubinowicz, A., Das Auswahlprinzip 97.
- Russel, A. S., Der Verschiebungssatz 555.
- Rutherford, E., Atommodell 68, Durchgang von  $\alpha$ -Teilchen durch Stoffe 129; Zertrümmerung der Atomkerne 130; die Röntgenstrahlen 222.
- Rydberg, Die Rydbergkonstante 64.
- S**adler, Charakteristische Röntgenstrahlen 203.
- Sagnac, Die selektive Absorption der Röntgenstrahlen 204.
- Saunders, F. A., Das Heliumspektrum 168.
- Schäfer, Cl., Bandenspektren 298.
- Schaposchnikoff, M., Die Quantentheorie des Lichtes 394.
- Scherrer, P., Wellenlängenmessung der Röntgenstrahlen 274.
- Schumann, V., Ultraviolette Strahlen 302.
- Schwarzschild, K., Das Bandenspektrum 281; das Sonnenspektrum 312.
- Seitz, W., Der Compton-Effekt 422; photoelektrische Erscheinungen 459.
- Shenstone, A. G., Photoelektrische Erscheinungen 462.
- Shimizu, Die Röntgenstrahlen 253.
- Siegbahn, Die Röntgenstrahlen 210; Systematik der Röntgenstrahlen 228; die Terme der Röntgenstrahlen 250; die Kristalle 270.

- Silberstein, L., Die Verschiebung der Interferenzbanden 637.
- Simon, A. W., Untersuchung der Flugweiten der Elektronen 411.
- Simon, F., Die Nullenergie 38.
- Skaupy, F., Der elastische Stoß der Elektronen 603.
- Skinner, Die Röntgenstrahlen 244.
- Slater, J. C., Die Quantentheorie des Lichtes 391.
- Smoluchowski, M., Theorie der Brownschen Bewegung 12.
- Soddy, F., Entdeckung des Verschiebungsgesetzes bei radioaktiven Umwandlungen 59; der Verschiebungssatz 555.
- Sommerfeld, Das Quanteln eines Systems mit zwei Freiheitsgraden 40; Atom- und Spektrellinien 55; Verallgemeinerung der Ritzschen Formel 65; Erweiterung des Bohrschen Atommodells 89, 96; Zersplitterung der Spektrallinie 99; Trabanten der Spektrallinien 100; Modell des Heliumatoms 120; räumliche Quantelung 125; Serienformeln 146; Kombinationsserien 156; Verschiebungsgesetz 157; innere Quantenzahlen 164; das Heliumspektrum 169; das Korrespondenzprinzip 183, 194; Systematik der Röntgenstrahlen 228; Theorie der photoelektrischen Erscheinungen 463; die Theorie von E. C. Stoner 683.
- Soulan, H., Die Leitfähigkeit von fluoreszierenden Flüssigkeiten 475.
- Stark, J., Das kontinuierliche Wasserstoffspektrum 172; die Stoßionisation 325.
- Steinke, E., Die photoelektrische Photometrie 457.
- Stenström, W., Die Röntgenstrahlen 222; Kristalle 271.
- Stokes, Formel 2; Stokessches Gesetz 487.
- Stoljetoff, A. G., Photoelektrische Erscheinungen 444.
- Stoner, E. C., Einteilung der Schalen in Untergruppen 682.
- Stuhlmann, O., Versuche mit W und Fe 259.
- Suhrmann, W., Photoelektrische Erscheinungen 448.
- Szillard, B., Das Photometer für ultraviolette Strahlen 458.
- T**acke, Ida, Entdeckung des Ma und Re 58.
- Tate, J., Alkalien 347.
- Tear, J. D., Elektrische Strahlen 314.
- Terenin, A. N., Das infrarote Spektrum 306; Untersuchung der Photolumineszenz 499.
- Theodortschik, Methodik der magnetischen Spektroskopie 660.
- Thirion, Erforschung der Brownschen Bewegung 11.
- Thomas, M., Bandenspektren 298.
- Thomson, J. J., Messung der Ladung  $e$  1; Atommodelle 68; das statische Modell 121; die chemische Verwandtschaft 122; die Stoßionisation 325, 339; Theorie der photoelektrischen Erscheinungen 463; die Parabelmethode 560.
- Thoräus, R., Die Röntgenstrahlen 220.
- Townsend, Messung der Ladung  $e$  1; die Stoßionisation 325; Ionisation durch positive Ionen 366.
- Tuyn, W., Radioaktive Isotopen 557.
- Tyndall, Magnetische Zähigkeit 678.
- U**lrey, C. T., Die Energieverteilung im Spektrum 253.
- V**leck, van, Das Heliumatom 120.
- W**agner, E., Die Energie des Spektrums 253; Messung der Wellenlängen der Röntgenstrahlen 270.
- Warburg, E., Die Photochemie 535.
- Wawiloff, S. J., Der Compton-Effekt 417.
- Webster, Die Röntgenstrahlen 222.
- Weinberg, A. v., Erweiterung der Theorie von L. Meitner 140.
- Weiss, E., Untersuchung von Silber- teilchen 20.
- Weiss, P., Die Lehre vom Magneton 123.

- Wentzel, G., Die Röntgenstrahlen 254; die Interferenz 398; der Compton-Effekt 419.
- Werner, S., Photoelektrische Erscheinungen 446.
- Whiddington, R., Die Röntgenstrahlen 261; photoelektrische Erscheinungen 434.
- Wien, W., Verschiebungsgesetz 29, 49; die Linienspektren 183.
- Wills, A. P., Der Compton-Effekt 417.
- Wilson, C. T. R., Entdeckung der Nebel in ionisierter Luft 2; die Quantentheorie des Lichtes 420.
- Wilson, E. D., Stabilität des Heliumkerns 129.
- Wilson, H. A., Bestimmung der Ladung  $e$  2.
- Woo, Y. H., Der Compton-Effekt 411.
- Wood, R. W., Das kontinuierliche Spektrum der Gase 172; das infrarote Spektrum 307; Untersuchung der Photolumineszenz 497.
- Wulf, G. W., Röntgenstrahlen und Kristalle 264.
- Wulf, Th., Kritische Untersuchung der Planckschen Formel 31.
- Wwedenski, Methodik der magnetischen Spektroskopie 660; magnetische Zähigkeit 677.
- Zisch, W., Das Leuchten bei chemischen Reaktionen 542.

# Sachregister.

- Abschirmungsdublett** 240, 248.  
**Absorption** 86, 232, 436.  
**Adiabatenhypothese** 42.  
**Adsorption** 324.  
**Akkumulationszeit** 464.  
**Ångström** 60.  
**Anion** 175.  
**Anti-Stokessche Linien** 505.  
**Aphelium** 101.  
**Atomkern** 128.  
**Atommodelle** 67.  
**Atomzahl, siehe Ordnungszahl.**  
**Auswahlprinzip** 97, 108, 119, 150, 155, 164, 232, 291.  
**Avogadrozahl** 1, 9.  
**Azimutale Quantenzahl** 40, 91, 93, 127, 217, 232, 681.
- Balmerserie** 62, 86, 98, 106.  
**Bandenspektrum** 238, 279.  
**Barkhausensches Geräusch** 678.  
**Bergmannserie** 146, 155, 165.  
**Bewegungsgröße** 27, 37.  
**Bikomplexes Medium** 649.  
**Bogenspektrum** 156, 180, 254.  
**Boltzmannsche Konstante** 31.  
**Brennpunktmethode** 273.
- Charakteristische Strahlen** 205.  
**Chemische Affinität** 516.  
**Chemische Konstante** 544.  
**Compton-Effekt** 400.
- Deformierung der Elektronenbahnen** 472.  
**Diffraction** 46.  
**Diffraktionsgitter** 396.  
**Diffusionsmethode** 605.  
**Dipol** 271.  
**Dispersion** 397.  
**Dopplersches Prinzip** 383.  
**Drehkristall** 273.
- Dreikörperproblem** 72.  
**Dublett** 108, 150, 164, 229.
- Effusion** 607.  
**Eigenschwingungen** 39.  
**Elektromagnetische Spektrologie** 653.  
**Elektronenaffinität** 174.  
**Elektronenringe** 82, 211.  
**Elektronenschalen** 84, 213, 226, 256, 681.  
**Elektronenstöße** 258, 319.  
**Elementarladung, wahre** 7.  
**Energieatom** 29.  
**Energieniveau** 85, 117, 213, 226, 681.  
**Eschelet** 308.
- Fluoreszenz** 401, 484.  
**Freiheitsgrad** 39, 89.  
**Funkenspektrum** 156, 168, 180, 254, 304.
- Gasionisation** 319.  
**Gaskonstante** 13, 545.  
**Gleitungskoeffizient** 6.  
**Grenzlinie** 231.  
**Grenzterm** 144, 148.
- Hauptquantenzahl** 93, 113, 148, 233, 681.  
**Heliumspektrum** 168.  
**Hertzsche Strahlen** 313.  
**Heteropolare Moleküle** 88, 282, 518.  
**Homopolare Moleküle** 87, 282, 518.
- Impuls** 33, 39, 52.  
**Innere photoelektrische Erscheinung** 432.  
**Innere Quantenzahl** 164, 682.  
**Interferenz** 46, 398.  
**Interferenzmethode** 314.  
**Interferometer** 308.  
**Invarianten, adiabatische** 43.  
**Ionisationspotential** 321, 486.  
**Isobaren** 557, 580.

- Isochromaten 251.  
 Isotopen 59, 554.
- K**inetische Energie 66.  
 Koeffizient der photochemischen Nutzwirkung 533.  
 Kohärenz 47.  
 Koinzidenzmethode 572.  
 Kombinationslinien 65, 145, 150, 164.  
 Kombinationsserien 155.  
 Kondensationskern 531.  
 Kontinuierliches Spektrum 250.  
 Konzentration der Gasphase 546.  
 Korrespondenzprinzip 97, 183, 193, 289.  
 Kristalle 263.  
 Kryogenes Institut 614.  
 Kubisches Raumgitter 265.
- L**auesche Diagramme 264.  
 Laufterm 145.  
 Lichtquanten 45, 372.
- M**agneton 123.  
 Magnetische Leitfähigkeit 648.  
 Magnetische Nachwirkung 678.  
 Magnetische Zähigkeit 676.  
 Massenspektrograph 563.  
 Multiplett 167.
- N**achahmung der Ampereströme 629.  
 Nadelstrahlung, siehe Punktstrahlung.  
 Netzebene 266.  
 Niederspannungsbogen 341.  
 Nullenergie 29, 38.  
 Nullzweig 295.
- O**bertöne 184, 290.  
 Ordnungszahl 55.  
 Orthohelium 120, 168, 348.  
 Oszillator 27, 37, 184.
- P**arabelmethode 560.  
 Parhelium 120, 168, 348.  
 Passive Spektren 646.  
 Pendelversuch 43.  
 Perihelium 101.  
 Permanenz der Multiplizitäten 164.  
 Phasenfläche 34.  
 Phasenkurve 34.  
 Phasenpunkt 34.  
 Phosphoreszenz 484.
- Photoelektrische Wirkung 204, 237, 400, 428.  
 Photoelektron 429.  
 Photolumineszenz 484.  
 Photolyse 540.  
 Photometrie 456.  
 Photosynthese 531.  
 Plancksche Konstante 26, 30, 236, 252, 472.  
 Plejade 59.  
 Polarisation 46, 97, 193, 380, 666.  
 Potentielle Energie 66.  
 Präzession 41, 282.  
 Primärstrahlen 203.  
 Protodynen 394.  
 Proton 69, 128.  
 Punktstrahlung 52.
- Q**uadruplett 108.  
 Quanteln 38.  
 Quantenmolekül 465.  
 Quantenzahl 40, 148, 214, 232, 681.  
 Quantum 26.  
 Quarzlinse 307.  
 Quecksilberbogenlampe 310.
- R**adiale Quantenzahl 40, 91, 93.  
 Radiationspotential 335.  
 Radiator 27.  
 Raumgitter 264.  
 Reflexion 46, 268, 396.  
 Reflexionskoeffizient 311.  
 Reibungskoeffizient der Luft, innerer 6.  
 Relativistisches Dublett 240, 248.  
 Relativitätsprinzip 65, 129.  
 Relaxationszeit 627.  
 Resonanzfaktor 666.  
 Resonanzpotential 320, 486.  
 Resonanzstrahl 321.  
 Resonator 28, 488.  
 Reststrahlen 309.  
 Restwiderstand 618.  
 Rotationsspektrum 284.  
 Rotator 36, 185, 195.  
 Rote Grenze 433.  
 Röntgenologisches Ångström 270.  
 Röntgenspektrum 206.  
 Röntgenstrahlen 202, 218, 226, 256, 433.  
 Rydbergkonstante 62, 64, 78, 143, 162.
- S**cheinbare Permeabilität 651.  
 Schumannstrahlen 255, 302.



- Sekundärstrahlen 203.  
 Selektiver Effekt 428, 448.  
 Seltene Erden 116.  
 Sensibilisierte Fluoreszenz 495.  
 Serien der Spektrallinien 61, 145, 156,  
 179.  
 Serienformel 143.  
 Seriensystem 145.  
 Spektroskopie 204, 653.  
 Spektroskopisches Ångström 270.  
 Spezifische Ladung 1, 22.  
 Spitzenzähler 423.  
 Sprungtemperatur 617.  
 Starksche Erscheinung 68.  
 Streuungskoeffizient 414.  
 Subelektronen 17.  
 Supraleiter 557, 614.  
 Supraleitfähigkeit 615.  
 Systematik der Röntgenstrahlen 227.  
 Szintillation 130.
- T**erm 61, 105, 144, 214, 234, 247, 287.  
 Transformationspotential 349.  
 Transformierbarkeit, mechanische 42.
- Triplett 108, 150, 164.  
 Troutonsche Regel 39.
- U**ltraviolette Strahlen 255, 302.  
 Umkristallisierung 598.  
 Unipolare Leitfähigkeit 475.  
 Untergruppen 114, 214, 681.
- V**akuumspektrograph 275.  
 Verbindungsgewicht 559.  
 Verschiebungssatz 555.  
 Verweilzeit 492.  
 Vibration 283.  
 Vibrator 27.  
 Vielperiodensystem 189.
- W**asserstoffbahn 74, 81.  
 Wechselsatz 179.  
 Wellenzahl 60, 143.  
 Wirkungsquantum 26, 33.  
 Wolframspektrum 206.
- Z**eemaneffekt 99.  
 Zerstreute Strahlen 205.  
 Zirkular polarisierte Strahlen 98.